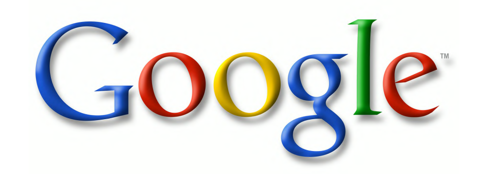


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

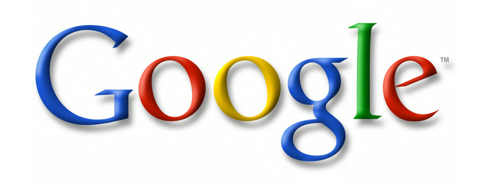
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

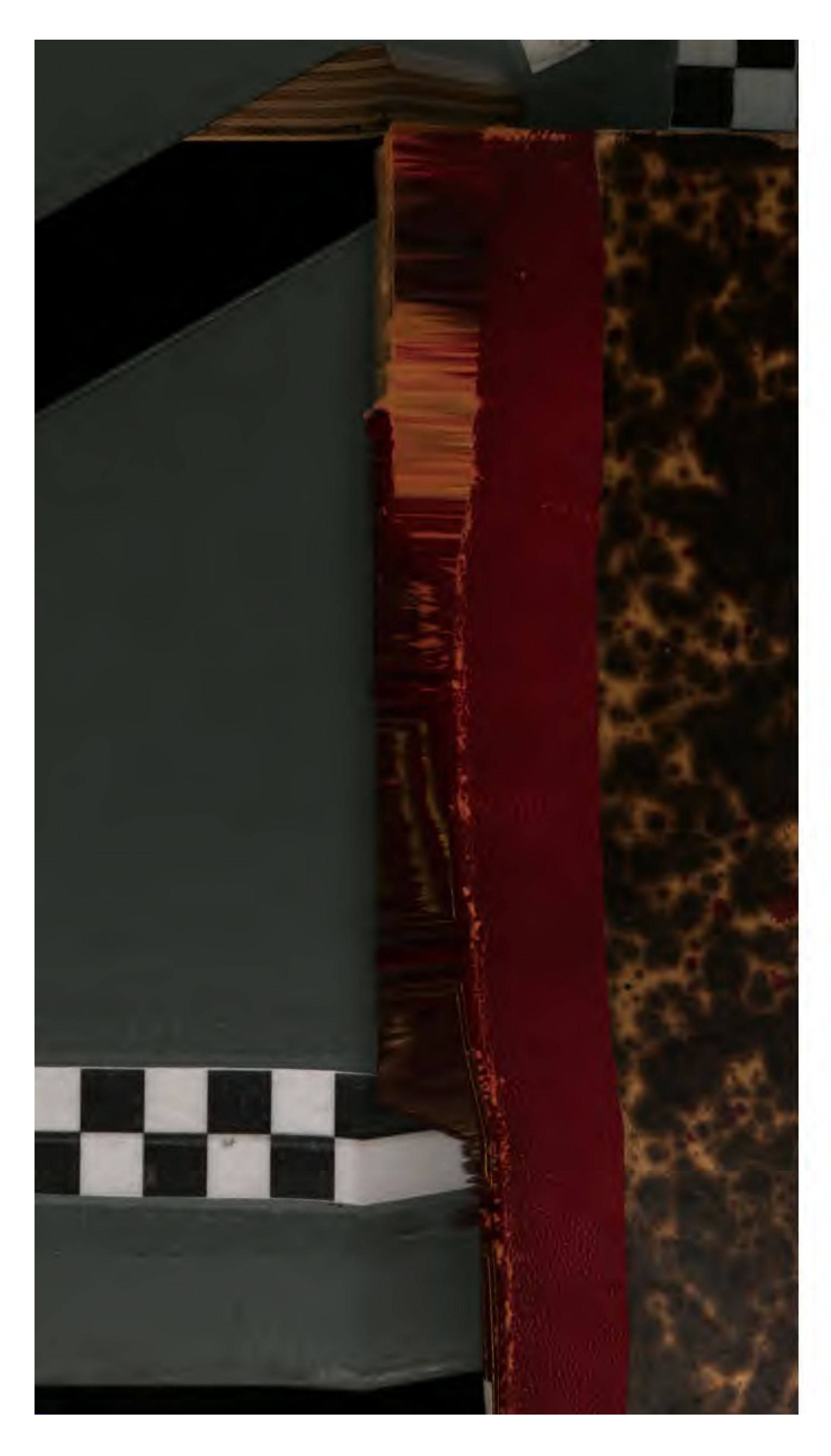
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`




3 2044 019 982 578



33-56
Phys 3038.1
SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE GIFT OF
WILLIAM GRAY,
OF BOSTON, MASS.
(Class of 1829).
July 8, 1863.



Paris. — Imprimerie de L. Martinet, rue Mignon, 2.

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE

PAR

MARIÉ DAVY

Docteur en médecine, docteur ès sciences,
Ancien professeur à la Faculté des sciences de Montpellier,
Professeur au Lycée Bonaparte de Paris.

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1861

Phys 3038.1

1863, July 8.
[illegible]
Gray Fund.

INTRODUCTION.

Les usages de l'électricité sont déjà nombreux, et tout nous fait espérer qu'ils se multiplieront encore à mesure que la science et l'industrie feront de nouveaux progrès.

Dans les conditions si diverses où il manifeste son action, cet agent doit-il conserver un rôle à part, des règles spéciales, ou doit-il rentrer dans le domaine de la mécanique générale ?

On voit se généraliser parmi les physiciens la pensée que la lumière et la chaleur ne sont que de la puissance vive, du mouvement établi dans un milieu qu'on appelle l'*éther*, et pouvant se transmettre sous certaines conditions à la matière pondérable et s'y transformer en travail mécanique utilisable; que du travail mécanique, à son tour, peut reparaître dans les corps sous forme de puissance vive, de chaleur et de lumière.

Sans doute nous n'avons pas encore la clef de ces transformations successives; mais l'esprit de recherche, si puissant aujourd'hui, est en éveil, et la solution viendra tôt ou tard. Déjà des essais très remarquables ont été faits dans cette voie; mais au milieu de l'obscurité qui nous environne sur ce point, on conçoit que les pas soient mal assurés, et que, chacun se laissant aller à la pente naturelle de son esprit, les théories les plus divergentes soient mises en avant. Les uns, en effet, prennent pour point

de départ de leurs spéculations l'attraction newtonienne, qu'ils adoptent sans réserve et qu'ils considèrent comme une des propriétés essentielles de la matière ; d'autres, au contraire, et je suis de ce nombre, acceptant cette attraction comme l'expression d'un fait, n'y voient qu'une hypothèse imposante par sa grandeur et sa simplicité, mais très loin d'être le dernier mot de la science.

L'hypothèse de Newton, si belle par sa simplicité même, a rendu à la science d'immenses services; quelques physiciens en sont venus cependant à se demander aujourd'hui si l'attraction est bien réellement une force primitive, élémentaire, ou bien si elle ne serait pas elle-même une résultante d'autres forces ou inconnues ou à peine entrevues. Les lois de Newton, expression des données de l'observation, ne sauraient être mises en cause; mais Newton n'a jamais dit « les corps s'attirent »; il répétait seulement « les corps se comportent comme s'ils s'attiraient ».

Cette idée d'une action à distance, sans intermédiaire, répugne à certains esprits; mais, de même que l'analyse a pu seule conduire Newton à formuler son admirable hypothèse, l'analyse seule pourrait aujourd'hui lui en substituer une autre. Essayer de remplacer l'attraction directe de la matière par des influences électriques, alors que l'on n'a sur l'électricité que les notions les plus vagues et les plus confuses, serait se livrer à de simples jeux de l'esprit sans utilité pour la science. Que l'on dise que les corps s'attirent parce qu'ils contiennent de l'électricité, ou que l'on dise simplement qu'ils s'attirent, la difficulté reste la même, et, loin de gagner au change, on ne fait qu'ajouter une inconnue à une autre.

Mais si l'on venait à démontrer la possibilité analytique que l'état vibratoire de l'éther constitue dans ce milieu un état de tension inégalement répartie entre les molécules des corps, entre ces corps eux-mêmes et l'espace ambiant, le travail de la pesanteur pourrait n'être considéré lui-même que comme une transformation de puissance vive, et les effets mécaniques de la pesanteur, de la lumière, de la chaleur, de l'électricité et du magnétisme, se trouveraient rattachés à une seule et même hypothèse.

Ce ne sont pas des considérations vagues et sans corps qui peuvent conduire à un tel progrès, ce sont des formules précises pouvant se traduire en nombres ; ce sont des faits rigoureusement observés, des chiffres en dernière analyse, et quoi qu'on en puisse dire.

La science est encore loin d'en être arrivée à ce point.

Si donc, au début de la publication de mon travail, je me permets cette digression, c'est que plus d'une fois je me trouverai arrêté par cet obstacle infranchissable pour moi des actions électriques à distance et sans intermédiaire que les théories actuelles dénomment et transportent dans le langage de la science, mais qu'elles n'expliquent en aucune façon ; c'est que des analystes éminents font de ce point capital de la mécanique générale l'objet de leurs méditations, et que la science ne saurait mettre trop de soins à recueillir tous les matériaux qui, à un moment donné, pourraient être invoqués avec fruit.

Quoi qu'il en soit, les rapports intimes que l'expérience révèle chaque jour entre la chaleur, la lumière et l'électricité, sont incontestables et incontestés ; on ne saurait

faire apparaître les causes perturbatrices qui en altèrent la simplicité, et, par l'étude attentive de ces causes, d'arriver à pénétrer plus avant dans l'intimité des phénomènes observés et des lois qui les régissent.

On peut suivre pas à pas les signes de cette transformation graduelle dans les travaux qui se sont succédé sur l'électricité, et aujourd'hui on comprend plus que jamais la nécessité de remonter cette science, sous le rapport de la précision, au niveau de sciences plus parfaites, quoique moins étendues.

Si les physiciens n'avaient eu à leur disposition, dans l'étude des phénomènes de la chaleur, qu'un thermomètre à échelle arbitraire, sans points fixes, ils n'en auraient pas moins pu fixer les caractères généraux de cet agent, *comparer* les dilatabilités des corps, leurs capacités calorifiques, leurs chaleurs latentes, leurs pouvoirs conducteurs, les lois de leur refroidissement et réchauffement, les lois du rayonnement calorifique, etc. Mais il n'en est pas moins vrai qu'il en serait résulté une difficulté presque insurmontable pour relier et coordonner entre elles les observations dues aux nombreux et éminents physiciens qui se sont voués à l'étude de la chaleur; que cette science aurait grandement perdu de sa netteté, de son homogénéité et de sa force, et que ses progrès ultérieurs eussent été fortement compromis.

Les mêmes causes produisent partout les mêmes effets.

Les boussoles ou galvanomètres, presque exclusivement employés dans les recherches sur l'électricité dynamique, ne sont en définitive que des instruments à échelle arbitraire; aussi plus on cherche à approfondir l'élec-

tricité, plus on souffre des obstacles qu'y accumule l'absence d'une unité constante dans l'évaluation numérique des données si nombreuses qu'elle possède; plus on est sollicité à reprendre les observations déjà recueillies, sinon pour faire mieux que ce qui a été fait par d'éminents physiciens, du moins pour rattacher les résultats obtenus à une commune mesure, et mettre en évidence les causes des écarts que ces résultats présentent trop souvent entre eux. Ce besoin est bien plus impérieux encore au point de vue mécanique où je me suis placé dans mes recherches. Nous sommes ici en plein dans les phénomènes et les forces moléculaires. Les circonstances les plus insignifiantes ailleurs y acquièrent une importance exceptionnelle. Pour se reconnaître au milieu de la complication si grande de leurs manifestations, nous avons besoin de toutes les ressources de la science, et l'adoption d'unités conventionnelles, mais fixes, et aussi faciles à retrouver que le degré du thermomètre, est une force trop précieuse pour qu'on la néglige.

Il y a longtemps, du reste, que les physiciens ont senti tout le dommage qui résulte pour la science de l'absence d'unités généralement admises, et qu'ils ont proposé un accord entre eux sur ce point. Une des principales causes qui se sont opposées à l'adoption de cette utile mesure, c'est que l'on s'est exagéré trop souvent les difficultés que l'on éprouverait à rattacher à ces unités les indications des galvanomètres, qui sont encore, et avec raison, l'instrument favori des électriciens. Or, cette difficulté n'est un peu sérieuse que pour les courants d'une excessive faiblesse, à cause de la durée considérable qu'il faut donner

à l'expérience comparative. Dans ce cas même, la difficulté peut être aisément tournée.

La nature même de mon travail exigeait impérieusement un choix d'unités nettement définies, rigoureusement fixées et faciles à retrouver pour tous et en tout lieu. Sa principale valeur, en effet, réside dans les déterminations numériques sur lesquelles il s'appuie ; il faut donc que ces déterminations soient, sinon à l'abri de toute contestation, nul physicien n'y saurait prétendre d'une manière absolue, du moins accessibles au contrôle de tous. L'étude comparative et la graduation des appareils de mesure en fonction de mes unités devaient donc servir de point de départ à cet ouvrage.

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

PREMIER MÉMOIRE

De la mesure des courants électriques.

DÉFINITIONS.

En dehors de toute idée théorique sur la nature de l'électricité dynamique, j'appellerai avec tous les physiciens, *courant*, le mouvement particulier produit dans un conducteur qui réunit les deux pôles d'une pile ou les deux armatures d'un condensateur. J'admettrai également que ce *courant est dirigé dans la pile* du zinc au liquide dans lequel le zinc se dissout.

Bien que ces mots *courant* et *direction de courant* entraînent avec eux l'idée hypothétique d'un fluide qui circulerait comme de l'eau dans un canal, ils doivent être conservés, parce qu'ils sont consacrés par l'usage et qu'ils suffisent aux nécessités du langage. J'en restreindrai toutefois provisoirement le sens à la définition qui précède. L'étude

des phénomènes nous conduirait à supposer que le courant marche dans un sens contraire au sens indiqué plus haut, qu'il n'en résulterait qu'une simple modification dans l'énoncé des faits.

L'expérience démontre qu'un courant est susceptible d'accroissement ou de diminution, et l'on est sans cesse appelé à constater et à évaluer les variations qu'il subit, comme aussi à mesurer sa valeur propre ou son *intensité* à un moment donné.

Avec tous les physiciens je définis ainsi l'*intensité du courant*. Imaginons que nous ayons deux courants identiques, et que nous les réunissions en un seul sans qu'aucun d'eux en éprouve d'altération ; le courant résultant de cette superposition sera le double en intensité de chacun des deux courants composants. Un courant triple, quadruple..., sera considéré comme formé par la superposition sans altération de trois, quatre... courants identiques. Réciproquement, si nous partageons un courant en deux, trois, quatre... parties égales entre elles, sans perte ni gain, chacune des parties aura une intensité égale à la moitié, au tiers, au quart... de l'intensité du courant primitif.

Nous ne pouvons ni voir ni saisir l'électricité, non plus que la chaleur ; nous ne jugeons de sa présence que par ses effets apparents. Dans les divers phénomènes susceptibles de mesure produits par les courants électriques, la *quantité* de l'effet obtenu est-elle en rapport avec l'*intensité du courant* telle qu'elle vient d'être définie ? Parmi ces phénomènes en existe-t-il un qui se reproduise partout et toujours dans des conditions telles qu'il puisse nous fournir un moyen de choisir conventionnellement une unité que chaque physicien puisse toujours et en tout lieu reconnaître sans exiger de soins particuliers et d'autres instruments que ceux qui sont entre les mains de tous : la balance, par exemple ?

La science est en état de répondre positivement à ces deux questions. On admet, en effet, que les effets chimiques et magnétiques des courants sont proportionnels à l'intensité de ces courants ; que leurs effets calorifiques et lumineux sont proportionnels au carré de cette même intensité, toute autre condition restant d'ailleurs la même. Ces quatre ordres de phénomènes peuvent donc fournir des procédés de mesure ; mais au point de vue pratique, il n'en est aucun qui présente autant de garanties d'exactitude et de simplicité d'application que la décomposition des sels dans les voltamètres. Je m'occuperai donc d'abord du voltamètre.

Je ferai remarquer toutefois que l'adoption d'une unité de courant n'exclut pas nécessairement l'idée de spécificités d'action que l'on voudrait attribuer à des courants d'origines diverses. Il me suffit que cette unité puisse être retrouvée partout la même. Si les spécificités existent, elles sauront se produire.

CHAPITRE PREMIER.

DES VOLTAMÈTRES.

§ I. — Des voltamètres à dépôt métallique.

Nicholson et Carlisle sont les premiers qui aient décomposé l'eau par la pile. Cruikshank, Davy, Berzelius et Hizinger reprirent successivement ce phénomène, dont ils précisèrent mieux la nature et qu'ils étendirent à d'autres composés. Puis vient M. Faraday, qui établit ces deux lois remarquables :

1° L'action décomposante d'un courant est constante pour une même quantité d'électricité.

2° Lorsqu'un même courant traverse pendant le même temps plusieurs composés, il doit nécessairement séparer

dans chacun d'eux leurs éléments en quantités proportionnelles à leurs équivalents.

Ces deux lois devinrent l'occasion et le point de départ de recherches nombreuses dues à MM. Daniell, Matteucci, Becquerel père et fils, Hittorff, Beetz, Buff, Soret et autres.

Les résultats de toutes ces recherches, et particulièrement de celles de M. Buff et de M. Soret sur la décomposition des sels d'argent et de cuivre, pouvaient déjà donner toute confiance dans l'emploi de ces substances à la détermination de notre unité. Cependant l'importance de cette détermination est telle que j'ai cru devoir reprendre la question, afin de me rendre compte de la valeur des causes d'erreurs que l'on y peut rencontrer, des moyens qui peuvent les faire apparaître et des précautions à prendre pour les éviter. C'est au point de vue pratique surtout que je me suis placé; je me suis donc servi d'abord des matières telles que les fournit le commerce, et ce n'est qu'à mesure que des causes d'erreurs se sont manifestées que j'ai cherché à les faire disparaître.

Conformément à la définition de l'intensité du courant rappelée plus haut, j'ai toujours comparé l'action chimique de courants ou fractions de courants isolés à l'action chimique de ces mêmes courants partiels réunis algébriquement en un seul, c'est-à-dire superposés, soit de même sens, soit de sens contraire.

Comme je me réserve de publier dans un mémoire spécial le résultat de mes recherches sur l'électrolyse des combinaisons chimiques envisagée d'une manière générale, je ne relaterai dans ce premier travail que celles de ces expériences qui intéressent directement l'objet que j'y ai en vue.

Sur une traverse de bois verni au bitume de Judée sont fixées parallèlement dix pièces de cuivre toutes semblables. Chacune de ces pièces est terminée inférieurement par une

pince à vis destinée à fixer une électrode, et supérieurement par une seconde pince destinée à introduire l'électrode dans le circuit du courant. La traverse de bois est portée horizontalement par un pied de cuivre sur lequel elle peut être fixée à la hauteur voulue au moyen d'une vis de pression. Au-dessous des pièces de cuivre et de leurs électrodes sont placés des vases de dimensions variables contenant les liquides dans lesquels les électrodes doivent plonger deux à deux. Je pouvais ainsi monter en même temps jusqu'à cinq voltamètres différents et les grouper à volonté. D'autres appareils du même genre portent chacun un voltamètre séparé.

Afin de suivre plus facilement la marche des expériences, un des courants partiels ou total passait à sa sortie de son voltamètre dans une boussole de Weber qui m'indiquait la force du courant.

J'ai opéré principalement sur deux espèces de dissolutions salines, l'une contenant du nitrate d'argent, l'autre du sulfate de cuivre. Les électrodes positives étaient toujours de même nature que le métal dissous, pour conserver à la dissolution son titre et sa neutralité; les électrodes négatives étaient de cuivre, d'argent, ou plus ordinairement de platine.

Ma balance est un trébuchet des frères Collot, pouvant peser 10 grammes à près d'un dixième de milligramme.

M. Buff a opéré principalement sur le nitrate d'argent neutre et pur. Son but était de vérifier la loi de Faraday pour les très faibles courants exigeant des actions très prolongées pour donner des résultats suffisants. Le nitrate d'argent convient seul en effet dans ce cas, parce que l'argent est peu oxydable, et que son équivalent, très exactement connu, est un des plus élevés.

Voici deux résultats obtenus par M. Buff.

I.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres A et B montés avec des lames d'argent fin et une dissolution de 2,5 pour 100 de nitrate d'argent neutre dans l'eau distillée.

Durée de l'expérience, 216 heures.

	POIDS DE L'ARGENT DÉPOSÉ.		
	Lame positive.	Lame négative.	Différence.
Volt. A.	— 0,2670	+ 0,2666	— 0,0004
Volt. B.	— 0,2676	+ 0,2674	— 0,0002
Différence. . .	0,0006	0,0008	

Écart relatif maximum, 0,003.
Intensité moyenne du courant, $i = 11,45$.

II.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres A et B montés avec des lames d'argent fin, et contenant, le premier une dissolution de nitrate d'argent neutre aux 2,5 pour 100, le second une dissolution à 1 pour 100.

Durée de l'expérience, 51 heures 30 minutes.

	Poids du métal déposé sur les lames négatives.
Volt. A.	— 0gr,12466
Volt. B.	— 0gr,12416
Différence. . . .	0gr,00050

Écart relatif, 0,004.
Intensité moyenne du courant, $i = 22,36$.

Les écarts qui existent entre les résultats précédents sont de beaucoup supérieurs à la limite de précision de la ba-

lance employée ; mais ils sont relativement faibles, surtout si l'on a égard à la durée considérable de l'expérience.

La pesée simultanée des lames négatives et positives ne peut donner de résultats aussi concordants qu'à la condition que ces lames, au moins les positives, soient d'argent chimiquement pur de cuivre. En opérant sur des lames qui m'avaient été vendues comme argent fin, et qui n'étaient qu'au titre de 985 millièmes de fin, j'ai obtenu les résultats suivants.

III.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres A et B montés avec des lames d'argent plongeant dans une dissolution à 5 pour 100 de nitrate d'argent cristallisé ordinaire.

Durée de l'expérience, 48 heures.

	Poids de l'argent dissous sur les lames positives.	Poids de l'argent réduit sur les lames négatives.	Différence.
Volt. A.	— 0gr,3195	+ 0,3245	+ 0,0050
Volt. B.	— 0gr,3205	+ 0,3247	+ 0,0042
Différence. .	0gr,0010	0,0002	

Les résultats sont à peu près les mêmes pour les deux voltamètres ; dans l'un et l'autre le dépôt effectué sur les lames négatives l'emporte d'une manière notable sur le poids du métal pris aux lames positives. Mais si l'on admet que l'alliage de cuivre et d'argent se soit dissous intégralement sur les lames positives, tandis qu'il se déposait de l'argent pur sur les lames négatives, cet écart disparaît d'une manière presque complète. En effet, en calculant d'après les nombres qui précèdent quelle devrait être la composition de l'alliage, en admettant pour équivalents de l'argent et du cuivre les nombres 108 et 31,5 ; je trouve 0,982 d'argent et 0,018

de cuivre. Il est très probable que le cuivre aura été attaqué en plus forte proportion que l'argent, plus même que ne l'indique l'expérience. Le nitrate d'argent cristallisé ordinaire retient en effet toujours des traces d'acide nitrique qui ont pu absorber une partie de l'hydrogène ou de l'argent naissant.

Quoi qu'il en soit, comme la préparation de l'argent chimiquement pur et son étirage ou laminage peuvent quelquefois devenir un embarras pour le physicien, j'ai renoncé à tenir compte du poids du métal dissous sur les lames positives, pour ne m'occuper que des lames négatives, sauf à rechercher quelle pouvait être l'influence de la petite quantité de cuivre que les lames positives pourraient apporter dans la dissolution. Nous avons également à voir quelle est la part des traces d'acide nitrique contenu dans le nitrate d'argent cristallisé. L'expérience qui suit a été faite dans ce dernier but.

IV.

Un même courant se partage entre quatre voltamètres A montés avec des lames d'argent et une dissolution de 2,5 pour 100 de nitrate d'argent cristallisé ordinaire, la même que précédemment; puis les quatre courants partiels se réunissent dans un cinquième voltamètre B monté comme les quatre autres.

Durée de l'expérience, 12 heures.

	Poids de l'argent déposé.
Volt. A_1	— 0,0005
Volt. A_2	+ 0,0028
Volt. A_3	+ 0,1452
Volt. A_4	+ 0,1708
Total.	0,3183
Volt. B.	0,3201
Différence.	0,0018

Le dépôt effectué sur la lame négative du voltamètre B l'emporte de beaucoup sur la somme des dépôts effectués sur les lames négatives des voltamètres A_1 A_2 A_3 A_4; mais en même temps le dépôt est négatif sur la lame A_1. Les communications ont évidemment été mal établies avec ce voltamètre où le courant a été nul. La perte 0,0005 y est donc due à l'action de la liqueur acide. En admettant qu'un effet pareil ait été produit dans tous les voltamètres, et que même la perte s'y soit élevée à 0,0006, nous arriverions aux résultats suivants :

Volt. A_1	0,0001
Volt. A_2	0,0034
Volt. A_3	0,1458
Volt. A_4	0,1714
Total.	0,3207
Volt. B.	0,3207
Différence.	0,0000

La pesée du voltamètre A_1 serait alors en erreur d'un dixième de milligramme; mais il est plus probable que les erreurs se répartissent et se compensent.

Il est donc nécessaire d'opérer sur des liqueurs parfaitement neutres. Le nitrate d'argent se prête facilement à cette purification, il suffit de le chauffer jusqu'à sa fusion. C'est sur le nitrate ainsi fondu que mes expérience ultérieures ont été faites.

V.

Un même courant se partage entre quatre voltamètres A montés avec une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent fondu et neutre et des lames négatives de platine, puis ces quatre courants partiels se réunissent en un seul dans un cinquième voltamètre B monté comme les précédents.

Durée de l'expérience, 14 heures.

	Poids du métal déposé.
Volt. A_1	0,1735
Volt. A_2	0,1723
Volt. A_3	0,1750
Volt. A_4	0,1748
Total.	0,6956
Volt. B.	0,6958
Différence.	0,0002

différence que j'attribuerais à l'influence de l'air, si elle n'était pas comprise dans la limite d'erreur des pesées.

L'argent déposé sur les lames de platine y est cristallin et peu adhérent; le lavage s'est fait avec assez de difficulté, et il faut prendre de grandes précautions pour ne pas en perdre. Il ne s'y dépose que par places. Pour éviter cet inconvénient, il faut laisser le platine séjourner dans une dissolution chaude de potasse, le laver à grande eau, puis à l'eau distillée, et l'essuyer avec du papier joseph neuf, sans le toucher avec les doigts, au moins dans la partie qui doit recevoir le dépôt d'argent.

Afin d'étudier l'influence que peut exercer sur le dépôt le cuivre qui peut se trouver dans la dissolution de nitrate d'argent, j'ai fait déposer 0,1572 de cuivre sur une lame de platine, puis j'ai plongé cette lame dans une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent fondu contenant environ 2 grammes d'argent. Le cuivre s'y est dissous, et la liqueur, après filtration, s'est trouvée légèrement colorée en bleu. Cette liqueur a servi à l'expérience suivante.

VI.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres montés, l'un, B, avec la dissolution qui précède, l'autre,

A, avec une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent sans cuivre.

Durée de l'expérience, 4 heures.

	Poids du métal déposé.
Volt. A.	0,2851
Volt. B.	0,2850
Différence.	0,0001

Il faut opérer longtemps sur une dissolution de nitrate d'argent, même en employant pour électrode positive de l'argent au titre des monnaies, pour que la proportion de cuivre devienne aussi forte dans la dissolution ; et d'ailleurs on en est averti par la coloration bleue très sensible qui se manifeste. Il est donc facile d'éviter toute cause d'erreur de ce fait. Ces recherches préliminaires étant terminées, j'aborde la question de la proportionnalité du dépôt à l'intensité du courant.

VII.

Un même courant se partage d'abord entre quatre voltamètres A, montés avec une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent pur et neutre ; les quatre courants partiels se réunissent ensuite dans un cinquième voltamètre B, monté de la même manière que les quatre autres.

Durée de l'expérience, 47 heures.

	Poids du métal déposé.	Intensité du courant.
Volt. A_1	0,0542	$i = 10,68$
A_2	0,0563	11,09
A_3	0,0538	10,59
A_4	0,0649	12,79
Total.	0,2292	$i = 45,15$
Volt. B.	0,2295	$i = 45,21$
Différence.	0,0003	

Les expériences suivantes ont été faites avec des courants de plus en plus forts.

VIII.

Durée de l'expérience, 18 heures.

	Poids de l'argent réduit.	Intensité du courant.
Volt. A_1	0,0924	i = 47,53
A_2	0,0975	50,15
A_3	0,1170	60,18
A_4	0,1140	58,64
Total.	0,4209	216,50
Volt. B.	0,4210	216,56
Différence.	0,0001	000,06

IX.

Durée de l'expérience, 11 heures.

	Poids de l'argent réduit.	Intensité du courant.
Volt. A_1	0,1615.	i = 135,95
A_2	0,1723	145,04
A_3	0,1748	147,14
A_4	0,1716	144,44
Total.	0,6802	572,6
Volt. B.	0,6804	572,7
Différence.	0,0002	000,1

X.

Durée de l'expérience, 6 heures.

	Poids de l'argent déposé.	Intensité du courant.
Volt. A_1	0,2104	i = 324,69
A_2	0,2342	361,42
A_3	0,2537	391,51
A_4	0,1994	307,72
Total.	0,8977	i = 1385,34
Volt. B.	0,8979	1385,66
Différence.	0,0002	0000,32

XI.

Durée de l'expérience, 3 heures.

	Poids de l'argent déposé.	Intensité du courant.
Volt. A_1	0,1804	i = 556,79
A_2	0,1800	555,55
A_3	0,1227	378,70
A_4	0,2015	621,91
Total.	0,6846	i = 2112,9
Volt. B.	0,6841	i = 2111,4
Différence.	0,0005	0001,5

L'argent est si peu adhérent sur la lame négative de B, qu'il a fallu le recueillir en dehors de la lame, ce qui a rendu sa pesée assez incertaine.

La proportionnalité du dépôt à l'intensité du courant peut s'établir également d'une autre manière. Le dépôt en effet s'effectue généralement d'une façon à peu près uniforme sur les lames négatives. Doubler l'étendue de celles-ci, c'est réduire à moitié l'intensité du courant qui traverse chaque unité de surface, le courant total restant d'ailleurs le même. En réalité, le partage d'un courant entre quatre voltamètres semblables revient à quadrupler l'étendue de la lame négative ; or il est possible d'étendre beaucoup plus les limites de l'opération sans multiplier les voltamètres. C'est ce que j'ai fait dans les deux expériences qui suivent.

XII.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres montés avec la même dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent neutre. Dans l'un des voltamètres, A, la lame négative présente une surface immergée totale de 16 centimètres carrés; dans l'autre, B, plonge un fil de platine dont la surface immergée n'est au début que de 0^{cc},942.

Rapport des surfaces, 16,99.
Durée de l'expérience, 24 heures.

	Poids du métal déposé.
Volt. A.	0,1683
Volt. B.	0,1684
Différence.	0,0001

XIII.

Même expérience.

La lame négative de A est remplacée par une autre lame dont la surface immergée est de 35^{cc},2 ; le voltamètre B conserve son fil.

Rapport des surfaces immergées, 37,37 : 1.
Durée de l'expérience, 12 heures.

	Poids de l'argent réduit.
Volt. A.	0,1325
Volt. B.	0,1328
Différence. . . .	0,0003

Les rapports entre les intensités des courants qui traversent chaque unité de surface des lames et du fil négatifs étaient environ de 17 à 1 dans la première expérience, et de 37 à 1 dans la seconde. Les écarts, même le dernier, sont restés dans les limites des erreurs possibles de pesée.

Dans toutes ces expériences, la nature de la pile n'exerce aucune influence sur les résultats, ainsi que l'on devait s'y attendre. C'est ce qui résulte des deux expériences qui suivent.

XIV.

Quatre courants fournis par quatre piles distinctes montées avec le sulfate de mercure, et composées, les trois premières d'un seul élément, la quatrième de deux, traversent chacun un voltamètre A, monté comme précédemment avec

les lames de platine ordinaire. Ces quatre courants se réunissent ensuite, trois du même sens, et le quatrième de sens contraire dans un cinquième voltamètre B, monté comme les autres.

Durée de l'expérience, 12 heures.

	Poids du métal réduit.
Volt. A_1	+ 0,2412
A_2	+ 0,2425
A_3	+ 0,2813
Total.	+ 0,7650
Volt. A_4	— 0,4093
Différence.	+ 0,3557
Volt. B.	+ 0,3555
Différence.	0,0002

La même expérience est reprise en remplaçant trois des piles au sulfate de mercure par des piles différentes aux sels de plomb, de cuivre, et au bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique.

XV.

Durée de l'expérience, 10 heures.

	Poids du métal déposé.
Volt. A_1. Pile au bichromate.	+ 0,3267
A_2. Pile au sel de plomb. . . .	+ 0,0052
A_3. Pile au sel de cuivre. . . .	+ 0,0065
Total.	0,3384
A_4. Pile au sel de mercure. . .	— 0,1678
Différence.	0,1706
Volt. B.	0,1708
Différence	0,0002

Les expériences voltamétriques se font nécessairement à

la température ordinaire, qui peut varier dans des limites assez larges. Il était donc important d'examiner quelle pouvait être l'influence de la température sur le poids du métal réduit. M. Soret, en effet, en opérant sur des voltamètres montés avec du sulfate de cuivre, avait obtenu un dépôt sensiblement moindre à 100° qu'à 20°, ce qu'il attribue à l'action dissolvante du sulfate de cuivre sur le cuivre ; mes expériences de Montpellier (28 avril 1846) m'avaient fourni un résultat contraire que je transcris ici.

XVI.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres montés avec une même dissolution de sulfate de cuivre et des lames de cuivre de mêmes dimensions. L'une, B, est à 15° ; l'autre, B', plonge dans de l'eau maintenue à l'ébullition.

Durée de l'expérience, 1 heure.

Volt. B à 15°. Dépôt de cuivre.	0gr,034
Volt. B' à 100°.	0gr,037
Différence.	0gr,003

Tandis que le cuivre de B est d'un beau rose, celui qui est déposé en B' est poreux, d'un rouge-brique et incomplétement réduit.

J'ai repris cette expérience avec le nitrate d'argent, seulement je me suis tenu entre les limites extrêmes de température dans lesquelles on puisse opérer.

XVII.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres montés comme à l'ordinaire, avec des lames négatives de

platine et une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent fondu et neutre.

Durée de l'expérience, 6 heures.

	Poids de l'argent réduit.
Volt. B à 0°.	0,2573
Volt. B' à 40°.	0,2570
Différence.	0,0003

L'argent était en paillettes brillantes et tellement peu adhérentes dans le voltamètre B', qu'elles se détachaient d'elles-mêmes dans la dissolution.

Restait enfin à examiner l'influence du degré de concentration de la liqueur, ce qui a été l'objet de l'expérience suivante.

XVIII.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres, montés l'un, A, avec une dissolution à 25 pour 100 de nitrate d'argent fondu et neutre, l'autre, B, avec la même dissolution étendue de 200 fois son volume d'eau.

Durée de l'expérience, 12 heures.

	Poids de l'argent réduit.
Volt. A.	0,1134
Volt. B.	0,1135
Différence.	0,0001

Toutes les expériences qui précèdent, excepté l'expérience 16, ont été faites avec le nitrate d'argent. On pourrait les reproduire avec le sulfate de cuivre, et l'on y trouverait l'avantage, pour les forts courants, d'une adhérence beaucoup plus forte du cuivre déposé. Par contre, les résultats sont moins concordants et les causes d'erreur plus difficiles à éviter. Voici quelques expériences faites avec ce sel.

XIX.

Un même courant se partage entre quatre voltamètres A montés avec des lames de platine et une dissolution saturée de sulfate de cuivre du commerce ; puis les quatre courants partiels se réunissent dans un cinquième voltamètre dont la lame négative est remplacée par le fil de platine de l'expérience 11.

Durée de l'expérience, 15 heures.

	Poids du cuivre déposé.
Volt. A_1	0,1744
A_2	0,1755
A_3	0,1601
A_4	0,1381
Total.	0,6481
Volt. B.	0,6437
Différence.	0,0044

XX.

Même expérience avec du sulfate de cuivre purifié.

Durée de l'expérience, 17 heures.

Volt. A_1	0,1942
A_2	0,1979
A_3	0,1928
A_4	0,1899
Total.	0,7748
Volt. B.	0,7744
Différence.	0,0004

Je ne puis admettre ici une action dissolvante de la dissolution sur le cuivre ; car cette action eût été plus marquée sur les quatre voltamètres A que sur le voltamètre B tout seul : or, c'est sur ces quatre voltamètres que le dépôt a été

le plus fort. Cette action dissolvante est réelle cependant. Le sulfate de fer que contiennent tous les sulfates de cuivre du commerce prend de l'oxygène à l'air et se transforme en sulfate de sesquioxyde avec dépôt de sesquioxyde. Le sulfate de sesquioxyde cède à son tour de son oxygène au cuivre pour donner du sulfate de cuivre et du sulfate de protoxyde de fer; mais cette action est très lente, à moins que la proportion de fer ne soit énorme.

Avec des courants très faibles et très prolongés, le même effet peut se reproduire; mais avec des courants très énergiques, il peut se trouver masqué par un autre phénomène, la réduction du fer accompagnant celle du cuivre; et comme l'équivalent du fer est moins élevé que celui du cuivre, cette réduction du fer diminue le poids du métal déposé. Or, dans les expériences 18 et 19, les quatre lames des voltamètres A présentaient une surface immergée totale de 64 centimètres carrés, tandis que le fil du voltamètre B n'en avait une que de $0^{cc},942$ d'étendue, c'est-à-dire 68 fois moindre. A surface égale, le courant y était donc 68 fois plus fort, et la proportion du fer réduit a dû être plus considérable dans le voltamètre B que dans le voltamètre A. Le fer, offrant plus de résistance à la réduction que le cuivre, ne commence, en effet, à se réduire que lorsque l'intensité du courant est assez élevée.

Dans la seconde expérience où je me suis servi de sulfate de cuivre purifié, la différence est beaucoup moins marquée, quoiqu'elle soit encore sensible.

Une autre expérience jointe à la précédente m'a fait renoncer à l'emploi du sulfate de cuivre pour la fixation de mon unité : c'est qu'il semble que le cuivre déposé par la pile ne soit pas encore entièrement désoxydé, malgré sa belle couleur rose franc. C'est du moins la conclusion que je crois pouvoir tirer des deux expériences qui suivent.

XXI.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres montés, l'un, A, avec une dissolution à 2,5 pour 100 de nitrate d'argent fondu, l'autre avec une dissolution à 2,5 pour 100 de sulfate de cuivre pur.

Durée de l'expérience, 15 heures.

Volt. A. Dépôt d'argent.	0,8840
Volt. B. Dépôt de cuivre.	0,2605
Rapport des deux poids.	108 à 31,84

XXII.

Même expérience. Durée, 18 heures.

Volt. A. Dépôt d'argent.	0,4825
Volt. B. Dépôt de cuivre.	0,1420
Rapport des deux poids.	108 à 31,80

Ces deux expériences donnent donc en moyenne, pour l'équivalent du cuivre 31,82, nombre plus élevé que celui que l'on adopte actuellement. Je crois donc prudent de s'en tenir au nitrate d'argent.

RÉSUMÉ.

Je ne me suis nullement proposé dans ce premier mémoire de vérifier dans leur généralité les lois de Faraday sur l'électrolyse des dissolutions salines ; mon but est resté limité à la fixation de l'unité conventionnelle du courant, et je me suis occupé spécialement de la dissolution qui m'a paru offrir le plus de garanties de facilité et de précision dans l'exécution.

Or, des expériences qui précèdent, il résulte que si l'on s'en tient au dépôt effectué par le courant sur une lame ou

sur un fil de platine plongeant dans une dissolution de nitrate d'argent fondu neutre, et qu'on ne s'écarte pas trop des limites pratiques où je me suis renfermé :

1° Le dépôt effectué par diverses parties d'un courant qui se superposent de même sens ou de sens contraires dans un même voltamètre, est égal à la somme algébrique des dépôts effectués individuellement par chacun de ces courants dans son voltamètre spécial.

2° Un même courant dont on fait varier l'intensité en le divisant entre plusieurs voltamètres parallèles, ou en le disséminant sur des électrodes de grandeurs variables, produit des dépôts métalliques dont les poids sont exactement proportionnels à l'intensité du courant qui produit ces dépôts, du moins dans les limites suivantes :

De	10	à	45	Expérience VII.
	47	à	216	VIII.
	136	à	572	IX.
	324	à	1385	X.
	378	à	2113	XI.
Ou, en somme, de	10	à	2113.	

3° Le dépôt effectué par divers courants continus qui se superposent de même sens ou de sens contraires dans un même voltamètre, est égal à la somme algébrique des dépôts effectués individuellement par chacun de ces courants dans son voltamètre spécial.

4° Que ces courants émanent d'une même pile, qu'ils proviennent de diverses piles de même nature ou de composition différente, le résultat reste le même.

La diversité d'origine du courant n'entraîne donc aucune spécificité d'action dans le voltamètre, au moins pour les piles mises en expérience, ce qui nous suffit, ces piles étant connues de tous les physiciens.

5° La nature, la forme et les dimensions des électrodes,

le volume, le degré de concentration et la température de la dissolution n'influencent en rien le rapport qui existe entre l'intensité du courant et la quantité de métal qu'il dépose par heure.

6° Les causes perturbatrices qui pourraient altérer les résultats obtenus sont toujours faciles à discerner et à écarter.

Je ne donne pas ces diverses propositions comme ayant une valeur absolue et comme étant d'une exactitude mathématique, mais comme étant physiquement vraies et satisfaisant à toutes les exigences de l'expérimentation. Le dépôt d'argent peut donc toujours et en tous lieux fournir un moyen simple, pratique et précis de rattacher les intensités de courant à une commune mesure.

Dans toute la série de mes mémoires auxquels celui-ci, ainsi que le suivant, forme une espèce d'introduction, *j'ai pris pour unité la millième partie du courant qui en une heure réduit* 108 *milligrammes d'argent.*

En désignant donc par p, exprimé en milligrammes, le poids d'argent réduit dans un nombre t d'heures par un courant constant d'intensité i, je pose l'égalité

$$i = \frac{1000p}{108t}.$$

C'est ainsi que j'ai calculé les intensités des courants inscrits aux expériences VII, VIII, IX, X et XI.

§ II. — Voltamètres à gaz.

L'emploi du voltamètre à gaz est loin d'être aussi favorable que l'emploi du voltamètre à dépôt métallique. Les inconvénients de celui-ci se retrouvent en entier dans celui-là; l'un et l'autre exigent que l'expérience dure d'autant plus longtemps que le courant est plus faible, et ne fournissent que l'intensité moyenne du courant pendant cette durée.

Si la mesure du volume d'un gaz est plus prompte que la double pesée d'une lame d'argent ou de platine, par contre elle exige des corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique du gaz, que la pesée rend inutiles. D'un autre côté, il est presque impossible de compter sur l'exactitude des indications du voltamètre à gaz, comme il résulte des expériences qui suivent et que nous empruntons aux principaux physiciens qui se sont occupés de cette question.

EXPÉRIENCES DE M. DE LA RIVE.

I.

Un courant passe au travers d'un voltamètre chargé d'une dissolution d'acide sulfurique très pur dans neuf fois son volume d'eau distillée. Les deux électrodes sont formées, l'une par une lame de platine contournée en spirale, l'autre par un fil de platine droit ; elles sont disposées chacune sous une cloche graduée remplie d'eau distillée. (De la Rive, *Traité d'électricité*, t. II, p. 252.)

VOLUME DES GAZ RECUEILLIS.

Première expérience.

Sur la lame.	Hydrogène	100cc
Sur le fil.	Oxygène	50
Oxygène calculé de l'hydrogène.		50
Différence.		00cc

Deuxième expérience. — Le sens du courant est renversé.

Lame.	Oxygène	16cc	16cc
Fil.	Hydrogène	41cc	
Oxygène calculé de l'hydrogène			20,5
Différence.			— 4,5

II.

Les deux expériences précédentes sont reprises en sens inverse et immédiatement à la suite l'une de l'autre.

VOLUME DES GAZ RECUEILLIS.

Première expérience.

Sur le fil.	Hydrogène	20cc
Sur la lame.	Oxygène	8
Oxygène calculé de l'hydrogène.		10
Différence.		—2cc

Deuxième expérience. — Le courant est renversé.

Sur la lame.	Hydrogène	15cc,50
Sur le fil.	Oxygène	10
Oxygène calculé de l'hydrogène. . . .		7cc,75
Différence.		+ 2cc,25

EXPÉRIENCES DE M. FARADAY.

III.

Un même courant traverse successivement un voltamètre à gaz et un tube rempli de protochlorure d'étain maintenu en fusion par une lampe à alcool et dans lequel plongeaient deux fils de platine.

Poids de l'étain réduit.	3gr,5000
Poids de l'eau décomposée déduit du volume des gaz recueillis.	0gr,4900
Poids de l'eau calculé du poids de l'étain. .	0gr,5625
Différence.	— 0gr,0725

$Sn = 59$

EXPÉRIENCES DE M. MATTEUCCI.

IV.

Un même courant traverse successivement un voltamètre à gaz et un voltamètre contenant de l'acétate de plomb.

Poids du plomb déposé.	0gr,037
Poids de l'eau décomposée déduit du volume des gaz recueillis.	0gr,0032214
Poids calculé du poids du plomb. . . .	0gr,0032174
Différence.	—0gr,000040 négligeable.

V.

Même expérience avec le nitrate d'argent :

Poids de l'argent réduit.	0gr,039
Poids de l'eau décomposée calculé du volume des gaz recueillis.	0gr,003216
Poids calculé du poids de l'argent.	0gr,003250
Différence.	0gr,000034

Erreur relative. . . . 0,01

Voici les résultats que j'avais obtenus moi-même dans mes premières recherches (1846).

VI.

Un même courant traverse successivement deux voltamètres, l'un à eau acidulée et lames de platine, l'autre à sulfate de cuivre.

Durée de l'expérience, une heure.

$t = 17^\circ \quad H = 757$

Poids du cuivre réduit.	$0^{gr},024$
Mélange gazeux sec à 0° et sous la pression normale 760.	$12^{cc},06$
Volume du mélange calculé d'après le cuivre. .	$12^{cc},59$
Différence.	$-0^{cc},52$

Erreur relative.	$0^{cc},042$
Erreur en cuivre	$0^{gr},001$

VII.

Même expérience avec un courant plus fort

Durée de l'expérience, une heure.

$t = 17^\circ,5 \quad H = 756,4$

Poids du cuivre réduit.	$0^{gr},130$
Mélange gazeux sec, à 0° et sous la pression normale 760.	$63^{cc},56$
Mélange calculé du cuivre.	68,215
Différence..	$-4^{cc},755$

Erreur relative.	0,069
Erreur en cuivre.	0,008

VIII.

Le voltamètre à gaz a été disposé de manière à recueillir les gaz sur le mercure, et avant que l'expérience commençât la décomposition avait duré près d'une heure.

Durée de l'expérience, une heure.

$t = 18°$ $H = 759$

Poids du cuivre déposé sur la lame négative. .	$0^{gr},121$
Mélange gazeux sec, à 0° et sous la pression 760.	$60^{gr},85$
Mélange calculé d'après le cuivre.	$63^{gr},49$
Différence.	$-2^{gr},64$

Erreur relative.	$0^{gr},043$
Erreur en cuivre	$0^{gr},005$

M. Schœnbein attribue ces écarts à un dépôt de gaz qui s'effectue sur les lames et y adhère. Le dépôt est réel ; mais une fois qu'il est produit, l'écart devrait cesser, ce qui n'est pas. M. De la Rive l'explique par une oxydation du platine. Cette oxydation devrait être assez marquée, quand on constate des pertes de 4 à 5 centimètres cubes d'oxygène, pour qu'on pût voir l'oxyde, qui serait d'ailleurs bien instable. Il est un autre fait qui se reproduit chaque fois que l'on opère sur des dissolutions acides et qui me paraît être la vraie cause de l'écart signalé : c'est la formation d'eau oxygénée sous l'influence de l'oxygène naissant. Cette eau oxygénée, se disséminant dans la liqueur acide, arrive au pôle négatif où elle est ramenée à l'état d'eau ordinaire par l'hydrogène naissant. Il y a donc perte d'oxygène d'abord, puis ensuite perte d'hydrogène s'ajoutant à la première. Cette double perte est variable avec le degré de concentration de l'acide et avec la température.

Je reviendrai sur ce phénomène à l'occasion des résistances au passage et des forces électromotrices ; le fait de son existence est tout ce qu'il importe de constater pour le moment. Par lui-même, il laissera toujours régner une grande incertitude sur l'exactitude des résultats obtenus avec

les voltamètres à gaz, ce qui m'a fait rejeter leur emploi, à moins qu'on n'empêche l'oxygène de se dégager en l'absorbant par un métal facilement oxydable, tel que le zinc.

CHAPITRE II.

BOUSSOLE.

Les voltamètres à dépôt métallique, excellents appareils de graduation, présentent comme instruments d'observation courante des inconvénients qui en restreignent l'emploi à des cas déterminés. Ce sont des *totaliseurs*, faisant connaître seulement l'intensité moyenne du courant pendant la durée d'une expérience, qui ne peut guère être moindre d'une heure, à moins que ce courant ne soit d'une très grande énergie. Sous ce rapport, ils sont d'une très grande importance pour le physicien, et j'en ai fait plusieurs fois usage en dehors de ce qui précède. Mais lorsqu'il s'agit de déterminer à un instant donné l'intensité d'un courant, et de suivre les variations par lesquelles il passe quand on change les résistances du circuit, aucun instrument, si ce n'est le thermomètre différentiel à fils métalliques, ne peut être mis en comparaison avec la boussole pour l'étendue, la promptitude et la sûreté des indications.

Sous ce dernier rapport il y a toutefois des précautions à prendre.

Les boussoles galvanométriques ont reçu des formes très variées, depuis le galvanomètre de Schweigger et la boussole astatique de Nobili, jusqu'aux boussoles de M. Pouillet et de M. Weber.

La boussole astatique de Nobili est d'une exquise sensibilité : elle subit des déviations considérables par l'influence des courants les plus faibles; mais l'unité de mesure y est

soumise à des oscillations continuelles et d'un ordre élevé. Chacun sait, en effet, que le degré de force magnétique d'une aiguille aimantée varie avec la température et avec le temps; que cette variation est plus forte pour l'aiguille placée au rebours de la direction que la terre tend à lui donner que pour l'aiguille qui reste dans cette dernière direction. Or, si nous désignons par A et B les forces magnétiques des deux aiguilles d'un couple astatique, la force directrice de celui-ci sera égale à A—B. Admettons que A—B soit égal à 0,001 de A, et que B diminue de 0,001 de B, A—B deviendra sensiblement double. Dans ces conditions, l'action du courant sur chacune des aiguilles prise isolément n'aura pas changé d'une manière sensible ; mais la force directrice terrestre ayant doublé sur le système, il faudra un courant double pour produire la même déviation. Cette circonstance n'a pas dû exercer d'influence bien fâcheuse sur l'exactitude des résultats obtenus par MM. Nobili, Melloni et la Provostaye et Desains dans les recherches si délicates qu'ils ont faites sur les radiations calorifiques, parce qu'il est permis d'admettre que le système astatique de leur boussole n'a pas varié d'une manière sensible pendant le peu de temps que durait chacune de leurs séries d'expériences, et qu'ils n'établissaient de comparaison qu'entre les termes d'une même série. Mais il n'en est pas moins évident, d'une manière générale, qu'une boussole astatique est impropre à fournir des résultats comparables à quelques jours seulement d'intervalle, à moins qu'on ne reprenne fréquemment des repères. Les rapports qui existent entre les intensités des courants et les déviations qui leur correspondent, ne dépendant que de la forme de l'appareil, resteront les mêmes à un même instant; mais la valeur absolue du courant qui produit une déviation constante doit y varier rapidement dans une forte proportion.

Avec une seule aiguille, au contraire, il n'en est plus ainsi.

Lorsque l'intensité magnétique d'une aiguille varie, la force déviatrice exercée par un courant sur cette aiguille varie dans le même rapport que la force directrice terrestre, pourvu que l'aiguille soit fortement trempée et aimantée à saturation. La déviation n'en sera donc pas modifiée, elle ne sera soumise qu'aux variations de la force directrice terrestre. Je n'ai jamais fait usage que de boussoles à une seule aiguille, remplaçant, comme l'a fait M. Weber, la sensibilité de la boussole par la précision des moyens de lecture.

La boussole qui m'a servi dans mes expériences faites au laboratoire de la faculté de Montpellier, est une boussole des sinus que j'avais construite moi-même au moyen d'un sextant de marine. L'aiguille aimantée portait perpendiculairement à sa direction une mince et longue aiguille de verre terminée par un morceau de papier blanc vertical sur lequel était tracée une ligne verticale très déliée. L'alidade du sextant portait une lunette horizontale à réticule vertical. Dans chaque observation la ligne devait coïncider avec le centre du réticule. Le sextant donnait la minute.

Voici le résumé des expériences que j'ai faites pour rattacher les indications de cette boussole à mon unité. Le courant était maintenu constant pendant toute la durée de chaque expérience au moyen d'un rhéostat.

Durée commune des expériences.	Déviations.	Cuivre déposé.	Cuivre calculé.	Différence.
		gr.	gr.	
1 heure.	50°	0,0455	0,0453	+ 0,0002
	30	0,0300	0,0299	+ 0,0001
	20	0,0205	0,0206	— 0,0001
	11,45	0,0120	0,0122	— 0,0002

Les nombres contenus dans la quatrième colonne de ce tableau ont été calculés en admettant la proportionnalité du courant aux sinus des déviations. Ma balance ne donnant que le demi-milligramme, les écarts de la cinquième co-

lonne n'ont aucune valeur. Le sinus de 50° est 76,60445 pour un rayon égal à 100; l'intensité du courant qui dépose 45$^{\text{millig.}}$,3 de cuivre par heure est, d'après mon unité, 1415,6; le facteur par lequel je devais multiplier les sinus des déviations observées est donc 18,48 dont le logarithme est 1,2667118.

Depuis mon arrivée à Paris j'ai pu me procurer une boussole de Weber dont l'emploi est beaucoup plus commode, en ce que, sans y toucher et sans faire de calcul, on peut immédiatement y lire avec exactitude les intensités relatives. Les déviations y sont toujours très faibles, et par suite l'état magnétique de l'aiguille est moins altéré par l'influence du courant; de plus, comme on évalue ces déviations ou leur tangente avec une grande précision, l'erreur de lecture n'en est pas accrue.

Pendant six ans cette boussole est restée posée sur une console fixée à un gros mur, dans le laboratoire du lycée Bonaparte, situé entre cour et jardin, assez loin des rues du Havre et de Commartin. Le passage des voitures imprime bien encore un léger mouvement de trépidation à l'appareil, mais il n'en résulte aucune gêne sensible pour les lectures. Il est une autre difficulté beaucoup plus grave, contre laquelle j'ai eu à lutter, qui m'a fait souvent perdre le fruit de journées entières de travail, et finalement m'a obligé de restreindre pendant l'été l'emploi de la boussole aux heures calmes de la nuit: c'est l'instabilité du zéro de la boussole.

La déclinaison est soumise à des oscillations diurnes régulières, dépassant de beaucoup les limites de précision de l'instrument. Par leur régularité même il serait assez facile de s'en rendre indépendant; mais, en dehors d'elles, l'aiguille est soumise à des oscillations irrégulières qui naissent brusquement sans cause connue, à certains jours et à certaines heures, surtout lorsque le soleil frappe sur le mur auquel

est adossée la boussole. J'avais d'abord attribué ces variations aux piles, mais la première observation faite en dehors de tout courant oblige à les attribuer à la boussole même. Ce très grave inconvénient nécessite les précautions les plus grandes dans les observations. Aussi je crois que l'on ne doit jamais éloigner la lunette de la boussole au delà de l'espace nécessaire pour utiliser les 250 divisions de la règle divisée. Plus les déviations produites par le courant seront grandes, moins les déplacements du zéro auront d'importance : or, quelque soin que l'on prenne, on n'est jamais complétement assuré d'avoir entièrement détruit l'effet de cette cause d'erreur ou de s'y être soustrait. Pour y parvenir autant que possible, j'ai toujours accompagné chaque mesure du courant d'une observation du zéro faite immédiatement avant et immédiatement après la mesure du courant. Souvent même j'ai dû avoir recours à une seconde boussole libre, et donnant la position du zéro au moment où se faisait la lecture de l'intensité. Je dois ajouter que dans nos habitations, où le fer est si abondant, les perturbations de l'aiguille sont beaucoup plus prononcées que dans les observatoires magnétiques.

Les boussoles de Weber, construites par Ruhmkorff, contiennent ordinairement trois fils, deux d'égale longueur et un troisième de longueur double. Dans ces conditions, la boussole ne supporte que des courants d'une très grande faiblesse. Afin d'aborder des courants plus énergiques, j'y ai ajouté trois autres fils : un premier fait cinq révolutions autour de l'aiguille ; c'est celui-là qui me sert le plus ordinairement ; un second fait une seule révolution ; le troisième enfin est tendu horizontalement sous le pied de la boussole.

Quel que soit le fil employé, lorsque les précautions convenables ont été prises, la boussole de Weber donne directement la mesure proportionnelle de l'intensité relative des

courants qui agissent sur elle, mais nullement leur intensité absolue. J'ai donc commencé par rattacher les indications de mon appareil à mon unité de courant. Voici deux exemples des opérations que j'ai faites pour cet objet.

J'ai fait passer un courant au travers d'une dissolution neutre de sulfate de cuivre par l'intermédiaire de deux lames de cuivre, puis au travers de la boussole. Au lieu de m'efforcer de maintenir le courant constant par des variations convenables dans les résistances, ce que les déplacements du zéro auraient rendu impraticable, j'ai fait usage d'une pile fonctionnant depuis plusieurs jours avec une grande régularité, et un jour que l'aiguille paraissait moins irrégulièrement agitée, je notais de temps en temps la déviation, l'heure et la position du zéro.

Le tableau suivant renferme la série des résultats observés. Le courant traversait le fil d'une seule révolution.

Durée du courant.	Déviation.	Produit.
	°	
5 min.	246,0	1230,0
5	247.6	1238,0
5	247,5	1237,5
5	248,1	1240,5
5	247,9	1239,5
15	246,9	3703,5
5	245,4	1227,0
10	246,0	2460,0
5	245,7	1228,5
10	245,5	2455,0
10	245,0	2450,0
10	244,0	2440,0
2	240,3	480,6
6	242,8	1456,8
5	240,6	1203,0
10	241,8	2418,0
10	242,0	2420,0
10	241,9	2419,0
10	241,8	2418,0
10	241,9	2419.0
35	241,6	8456,0
Total . 188 min.		Total : 45839,9

Valeur moyenne de la déviation.	242°,24
Poids du cuivre réduit.	0gr,5345
Intensité du courant correspondant à une déviation d'une division	22,38

Comme la limite de précision dans les lectures s'arrête à un dixième de division, je ne pouvais avec ce fil évaluer le courant qu'à deux unités près.

Mes occupations au lycée Bonaparte ne me laissant qu'un petit nombre d'heures libres et ma boussole étant plus tranquille le matin, le soir et pendant la nuit que dans le milieu du jour, je l'ai transportée chez moi, au milieu de la campagne. J'ai repris pour sa nouvelle position la vérification précédente que j'ai étendue aux cinq fils, après m'être assuré que la boussole est bien proportionnelle à elle-même, même pour le fil qui ne fait qu'une seule révolution.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec une pile de Smée, d'une marche très régulière, quoique le courant ne restât pas constant.

Le courant traversait le fil formant cinq révolutions, puis le voltamètre à nitrate d'argent.

Durée du courant. *t*.	Déviation. *i*.	Produit. *it*.
	°	
39 min.	163,7	6384,3
25	172,4	4310,0
25	176,8	4420,0
23	179,6	4130,8
24	182,9	4389,6
46	185,9	8551,4
18	188,7	3996,6
29	190,5	5524,5
48	192,25	9228,0
4	192,8	771,2
60 *	202,7*	12162,0
57	200,8	11445,6
64	199,4	12761,6
30	197,7	5931,0
Total : 492 min.		Total : 93406,6

Valeur moyenne de la déviation.	189°,85
Durée de l'expérience	8 h. 12 m.
Poids de l'argent déposé.	0gr,8830
Valeur de l'intensité du courant correspondant à une déviation d'une division	5,2352

Les variations dans l'intensité du courant étaient dues à l'échauffement graduel de la pile, ce qui diminuait sa résistance intérieure, sauf pour le passage (*) de 192,8 à 202,7, qui a été produit par un rechargement d'acide.

Voici le résumé des valeurs de l'intensité du courant correspondantes à chaque division de ma boussole pour chacun des six fils dont elle est garnie :

Fil CC.	0,202
Fil BB.	0,403
Fil AA.	0,401
Fil AB, 5 révolutions. . . .	5,235
Fil AC, 1 révolution.	26,176
Fil rectiligne.	130,4

Je puis donc embrasser avec ma boussole des courants dont l'intensité varie entre les limites suivantes :

Fil CC.	0,02	à	50
Fil AA.	0,04	à	100
Fil AB.	0,5	à	1308
Fil AC.	2,617	à	6544
Fil DD.	13	à	32500

Ces coefficients doivent être vérifiés de temps à autre.

Les détails un peu longs dans lesquels je viens d'entrer tiennent à l'importance extrême que j'attache à la graduation des boussoles en fonction d'une unité bien exactement connue.

CHAPITRE III.

THERMOMÈTRE ÉLECTRIQUE.

Les boussoles, malgré tous leurs avantages, ne peuvent cependant, non plus que les voltamètres, suffire à toutes les exigences de l'expérimentation. Ils sont inapplicables en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier les courants intermittents alternativement de sens contraires. Dans ce cas, je fais usage d'un thermomètre métallique dont les indications soient, autant que possible, indépendantes des variations de température et de pression.

Ce thermomètre se compose d'un miroir très léger supporté par trois fils de platine tirés du même bout. Deux de ces fils, situés dans un plan vertical parallèle à celui du miroir, s'enroulent à leur partie supérieure sur deux boutons de cuivre à l'aide desquels ils peuvent être introduits dans le circuit. Le troisième fil, situé à 5 millimètres en arrière du plan des deux autres, sert à maintenir la verticalité du miroir en lui fournissant un troisième appui. En avant du miroir se trouve une lunette horizontale munie d'une règle divisée verticale.

Les trois fils se dilatant de la même manière, le miroir reste parallèle à lui-même, quelle que soit la température extérieure; mais dès qu'un courant continu ou intermittent traverse les deux fils antérieurs, ce miroir s'incline d'une quantité proportionnelle au carré de l'intensité du courant moyen. L'équilibre est très rapidement atteint, et a lieu lorsqu'il y a égalité entre la chaleur dégagée par le courant et la chaleur perdue par les fils.

Ce thermomètre électrique est extrêmement sensible, et peut fournir des indications très précises. Je le gradue par com-

paraison avec ma boussole, et comme cette comparaison peut se faire à tout instant et avec une grande rapidité, les deux appareils se servent mutuellement de contrôle.

Je me suis borné jusqu'à présent à l'emploi des trois appareils qui précèdent. Je m'abstiendrai donc ici de discuter les autres.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

De l'unité de résistance.

La fixation de l'unité de résistance est tout aussi importante que celle de l'unité du courant. M. Jacobi, qui a fait une étude approfondie des moyens de mesurer les courants, a proposé aux physiciens de rapporter les instruments avec lesquels ils ont l'habitude de mesurer les résistances à une même unité qui serait la résistance d'un fil de cuivre de 1 mètre de longueur sur 1 millimètre de diamètre. Mais comme la conductibilité du cuivre est très variable d'un échantillon à l'autre, le seul moyen d'obtenir des résultats comparables consistait à faire choix arbitrairement d'un fil quelconque, et de le faire voyager d'un physicien à l'autre. C'est ce que M. Jacobi a essayé de réaliser. Cette méthode est peu pratique, et malgré mon désir, je n'ai pu me procurer d'une manière certaine l'unité de résistance de M. Jacobi, et comparer mes résultats aux siens.

Le choix de l'unité de résistance ne doit pas être complétement arbitraire; il doit s'appuyer sur un fait théorique ou expérimental important, et surtout cette unité doit pouvoir être retrouvée d'une manière sûre par chaque physicien, au moyen de ses seules ressources. L'emploi du cuivre doit donc être rejeté; il en est de même du platine et de l'argent, qui peuvent bien, comme le cuivre, être employés à la formation de rhéostats que l'on aura gradués

en fonction de l'unité choisie, mais qui ne peuvent servir à la fixation de cette unité, parce que leur conductibilité est trop variable d'un échantillon à l'autre.

Le mercure, au contraire, est exempt de cet inconvénient. Il peut facilement être obtenu chimiquement pur, et son état liquide le met à l'abri des changements de texture qui résultent pour les fils métalliques des opérations mécaniques auxquelles ils ont été soumis. Aussi M. Jacobi a-t-il substitué à sa première unité celle d'une colonne de mercure pur de 1 mètre de long et de 1 millimètre de diamètre.

Dès mes premières recherches, en 1846, j'avais adopté pour unité de résistance celle d'une colonne de mercure pur, à 0°, de 1 mètre de long et de 1 millimètre carré de section. La série des expériences que je fis alors pour me procurer cette unité a été perdue; je n'en ai gardé que le résultat inséré dans les *Mémoires de l'Académie de Montpellier*. Mais à mon arrivée à Paris, en 1855, je dus réorganiser mes appareils et procéder de nouveau à leur graduation. Voici la série d'expériences que j'exécutai alors pour retrouver mon unité de résistance.

Je choisis deux tubes de verre aussi bien calibrés que possible, et je les divisai en millimètres dans toute leur longueur. Dans l'un deux j'introduisis un globule de mercure que je promenai successivement dans toute la longueur du tube en mesurant à chacune de ses stations sa longueur. Je pouvais évidemment considérer le tube comme cylindrique dans l'étendue de chaque espace occupé par le globule. Si donc je désigne par v le volume de cet index, par l sa longueur, par s la section du tube au point où il se trouve, et par r sa résistance au courant évaluée en fonction de mon unité, je puis poser :

$$\text{d'une part } v = ls, \text{ de l'autre } r = \frac{l}{s}; \text{ d'où } r = \frac{l^2}{v}.$$

Lorsque mon tube sera complétement rempli de mercure, je puis considérer le métal qu'il contiendra comme formé par la réunion simultanée de tous les index de même volume v que j'aurai placés successivement bout à bout dans ma première expérience. La résistance R de la colonne de mercure sera donc égale à la somme des résistances de tous ces index ; d'où

$$R = \Sigma \frac{1}{v} l^2 = \frac{1}{v} \Sigma l^2.$$

I.

Voici maintenant le détail des résultats obtenus.

Premier tube. $t = 17^{\circ},5$.

Longueur de la gouttelette de mercure l en millimètres :

l.	l^2.	l.	l^2.
36,8	1354,24	36,8	1354,24
37,3	1391,29	36,5	1332,25
37,9	1436,41	36,8	1354,24
38,1	1451,61	36,6	1339,56
38,6	1489,96	37,0	1372,70
38,1	1451;61	37,1	1376,41
38,5	1482,25	37,3	1371,29
38,2	1459.24	37,3	1391,29
38,9	1513,21	37,3	1391,29
38,8	1505,44	37,0	1369.00
38,4	1470,56	36,1	1303,21
38,4	1474,56	35,4	1253,16
38,0	1444,00	35,6	1268,36

$$\Sigma l^2 = 36420,62,$$

$$\Sigma l = 972,8.$$

Longueur totale du tube 987,0.

Le tube a été rempli de mercure sur une longueur de 967,5 ; ce mercure, vidé et pesé, avait un poids de 4gr,502. Le poids de mercure qui aurait rempli l'espace $\Sigma l = 972,8$, eût donc été de 4gr,5266. Cet espace a été occupé par la

gouttelette de mercure portée vingt-six fois bout à bout, en sorte que le volume v, en millimètres, de la gouttelette est :

$$v = \frac{4526,6}{26 \times 13,596}.$$

La résistance des 972,8 de ma colonne de mercure était donc :

$$R_1 = \frac{26 \times 13,596}{4526,6} \times 36420,62,$$

et la résistance totale du tube,

$$R_1 = \frac{26 \times 13,596}{4526,6} \times \frac{987}{972,8} \times 36420,072 \times \frac{1}{1000}.$$

$$R_1 = 2,882.$$

II.

Deuxième tube.

l.	l^2.	l.	l^2.
28,0	784,00	31,2	973,44
28,5	812,25	31,6	998,56
28,6	817,96	32,0	1024,00
28,7	823,69	32,4	1049,76
28,8	829,44	32,6	1062,76
28,8	829,44	32,7	1069,29
28,9	855,21	32,2	1036,84
29,0	841,00	32,0	1024,06
29,2	852,64	31,7	1004,89
29,3	858,49	31,7	1004,89
29,1	841,81	31,6	998,56
29,8	888,04	31,8	1011,28
30,0	900,00	31,6	998,56
30,2	912,04	31,9	1017,51
30,4	924,16	32,2	1036,84
30,7	942,49	32,8	1075,84

$$\Sigma\, l = 980,0,$$

$$\Sigma\, l^2 = 30084,74.$$

Longueur totale du tube, 983,7.
Poids du mercure qui le remplit dans toute sa longueur, $3^{gr},268$.
Poids du mercure qui occuperait $\lessgtr$ $l = 980$ millimètres, $3^{gr},266$.

$$R_2 = \frac{32 \times 13,596}{3266,0} \times 30084,74 \times \frac{983,7}{980} \times \frac{1}{1000}.$$

$$R_2 = 4,129,$$

$$R_1 + R_2 = 7,041.$$

Avant de comparer cette résistance à celle de mes fils, il fallait déterminer le coefficient d'accroissement de résistance du mercure avec la température. A cet effet, je fis souder aux deux extrémités du tube R_1 deux bouts de tube de 7 à 8 millimètres de diamètre. Ce tube R_1 étant trop long, je le pliai d'abord en deux, puis en quatre, afin de réduire sa hauteur. Les deux espèces de godets qui le terminaient servaient à l'introduire dans le circuit, ou à l'en retirer au moyen d'un fil de dérivation gros et court. Le tout, plein de mercure, a été placé au milieu d'un vase de cuivre plein d'eau chauffé par une lampe à alcool et muni de son thermomètre.

La comparaison des résistances du mercure à diverses températures avec la résistance du fil du rhéostat maintenu à une température aussi constante que possible, m'a donné les résultats suivants :

III.

	Longueur du fil du rhéostat équivalente au mercure.	
Température.	Observée.	Calculée.
83°,35	13,88	13,84
68°,35	13,66	13,66
19°,7	13,10	13,10
10°,8	13,00	13,00

Ce qui me donne $Hg = 12,875 (1 + 0,0009\, t)$.

Le coefficient 0,0009 diffère un peu du coefficient 0,00104 donné par M. Ed. Becquerel ; il devrait évidemment rester constant sans la dilatation du verre. Les nombres contenus dans la troisième colonne du tableau ci-dessus sont calculés de la formule qui précède. L'accord entre les résultats du calcul et de l'observation est complet jusqu'à 68°,35, température que l'on n'atteint jamais dans la pratique.

Les résistances de mes deux tubes de mercure R_1 et R_2 sont donc :

$$R_1 = 2,882\,(1 + 0,0009\,t),$$
$$R_2 = 4,129\,(1 + 0,0009\,t),$$
$$R_1 + R_2 = 7,011\,(1 + 0,009\,t).$$

Restait à graduer mes appareils de résistance en fonction de l'unité de résistance adoptée.

Les appareils de résistance employés par les physiciens varient beaucoup dans leur forme et la nature des conducteurs qui les composent. On peut les ranger en deux classes : les appareils à résistance variable, et les appareils à résistance fixe.

Le type des premiers est le rhéostat de M. Wheatstone, que la commodité de son emploi a fait adopter par la plupart des électriciens. Je n'en fais cependant usage que comme intermédiaire, parce qu'il est difficile d'y apprécier exactement la température du fil conducteur, et que la résistance de ce fil varie beaucoup avec cette température. Mes appareils ordinaires de résistance sont donc à résistance fixe.

Ils se composent de bouts d'un fil de platine très fin dont les extrémités sont soudées à des fils beaucoup plus gros et très courts, de façon que l'on puisse négliger, sinon leur résistance, au moins l'écart qui résulterait d'une appréciation inexacte de leur température.

Chacun de ces fils descend dans l'intérieur d'un tube de

verre étroit, ouvert à ses deux extrémités, puis il se relève extérieurement au tube et parallèlement à lui. Le tube et son fil sont disposés verticalement dans un tube d'un diamètre plus grand dans lequel plonge un thermomètre, et que l'on peut remplir d'eau. Dans ce cas, qui est toujours celui où je me place, le fil, étant très mince et plongeant directement dans l'eau dans toute sa longueur, prend exactement la température de cette eau, malgré le passage du courant. Les deux gros fils qui terminent chaque fil mince se recourbent en dehors du tube pour venir plonger dans des godets étroits, pleins de mercure et servant aux communications.

Pour rattacher les résistances de ces fils à l'unité adoptée, je me suis servi d'un rhéostat de M. Wheatstone construit par M. Ruhmkorff, et des deux fils égaux de ma boussole de Weber.

L'opération était conduite de la manière suivante :

Le courant d'une pile constante se partageait entre deux circuits, dont l'un contenait le rhéostat de Wheatstone à fil variable, et dont l'autre pouvait être accru à volonté de la résistance des deux tubes 1 et 2 remplis de mercure, ou de la résistance du fil de platine dont on voulait évaluer la résistance en fonction de l'unité choisie. A cet effet, mes deux tubes de verre étaient disposés horizontalement à côté l'un de l'autre et dans des directions presque parallèles; deux de leurs extrémités voisines, mises en contact l'une avec l'autre, plongeaient dans une petite auge A, de cire molle, remplie de mercure. Afin de réduire la résistance additionnelle provenant de ce mercure, les tubes avaient été usés obliquement jusqu'à leur axe de manière à rapprocher le plus possible leurs deux extrémités en regard. Les extrémités opposées de ces mêmes tubes plongeaient chacune dans une auge B semblable, mais distincte; ces deux dernières pouvaient être réunies entre elles par un gros fil de cuivre amalgamé.

Le second circuit aboutissait de la pile dans l'une de ces deux auges B, allait de l'autre auge B à l'un des godets du fil de platine, et de l'autre godet de ce même fil se continuait dans la boussole pour revenir à la pile. Dans ces conditions, le courant qui s'établirait dans cette partie du circuit traverserait à la fois, et la colonne de mercure, et le fil de platine; mais en réunissant ou les deux godets, ou les deux auges B par un fil de cuivre gros et court dont la résistance était à peine un deux-dix-millième d'unité, je pouvais supprimer l'une ou l'autre de ces deux résistances. Les deux courants partiels provenant du partage du courant total entre les deux circuits traversaient de sens contraires les deux fils égaux de la boussole de Weber, et je réglais la résistance du rhéostat Wheatstone de telle façon que l'aiguille se maintînt à zéro.

IV.

Température, 17°,4.

ρ, résistance de la portion du second circuit en dehors de la colonne de mercure et du fil de platine.

Hg, résistance du mercure.

P_2, résistance du fil de platine n° 2.

Composition du second circuit.	Longueurs du fil du rhéostat qui équilibrent la résistance du second circuit.
ρ	5,62
ρ + Hg	21,95
ρ	5,63
$\rho + P_2$	22,54
ρ	5,64
ρ + Hg	21,96
ρ	5,64
$\rho + P_2$	22,55
ρ	5,63
ρ + Hg	21,95
ρ	5,62

RÉSUMÉ.

Hg = 16,32.

P_2 = 16,915.

De là je déduis pour la résistance de mon fil de platine à 17°,4 :

$$P_2 = 7,011\,(1 + 0,00090 \times 17°,4) \times \frac{16,915}{16,32}.$$
$$P_2 = 7,374.$$

Cette résistance variant avec la température beaucoup plus rapidement que pour le mercure, j'ai déterminé sur le fil P_2 lui-même son coefficient d'accroissement de résistance. Cette détermination était d'autant plus nécessaire, que le coefficient du platine a été trouvé par M. Becquerel égal à 0,001861 entre 0° et 100°, tandis que les expériences de M. Lenz le portent à 0,00296 entre 0° et 100°, et à 0,00287 entre 0° et 200°.

Le fil P_2 et le tube de verre plein d'eau qui le contenait ont été plongés verticalement dans un vase de cuivre placé au-dessus d'une lampe à alcool. Le courant d'une pile constante se partageant comme précédemment entre deux circuits, dont l'un contenait le rhéostat Wheatstone, l'autre le fil de platine, j'égalisais les résistances des deux circuits latéraux d'abord en l'absence du platine, puis après avoir introduit le platine dans son circuit ; la différence des indications du rhéostat me donnait pour chaque cas la valeur relative de la résistance du platine. Je ne pouvais mesurer la température du rhéostat Wheatstone, je m'efforçais seulement de la maintenir constante pendant la durée de l'expérience.

Tant que la température du platine était peu élevée au-dessus ou abaissée au-dessous de la température de l'air, je pouvais admettre que cette température était fournie exactement par le thermomètre placé dans le même tube que lui ; mais il n'en était plus ainsi pour les températures un peu élevées. Dans ce cas, lorsque j'approchais de la température à laquelle je voulais opérer, je réglais le rhéostat de Wheatstone de façon que l'aiguille fût presque à zéro, puis

je faisais successivement monter ou descendre la température du fil de manière que l'aiguille déviât tantôt à droite tantôt à gauche, et à chacun de ses passages au zéro je notais la température. La même méthode a été suivie expérience III. Voici les résultats que j'ai obtenus :

V.

Longueur du fil du rhéostat introduit dans le circuit pour équilibrer le platine.		Température.
$18^m,20$.	descendante	$46°,3$
—	ascendante	45,9
—	descendante	46,3
—	ascendante	46,3
—	descendante	46,4
Moyenne.		46,3

Longueurs du fil du rhéostat équivalant au platine.		Température.
$18^m,54$.	ascendante	$54°,3$
—	descendante	54,5
—	ascendante	54,3
—	descendante	54,5
—	ascendante	54,4
—	descendante	54,5
—	ascendante	54,5
—	descendante	54,5
Moyenne.		54,46
$17^m,81$.	descendante	$35°,5$
—	ascendante	35,5
—	descendante	35,6
—	ascendante	35,5
—	descendante	35,5
Moyenne.		35,5
$17^m,01$.		$16°,4$
$16^m,87$.		13,4

Ces divers résultats me conduisent, pour la résistance du platine P_2 exprimée en fonction du fil de cuivre du rhéostat, à la formule.

$$P_2 = 16,32(1 + 0,00249t),$$

de laquelle j'ai calculé le tableau suivant :

Température.	Résistances observées.	Résistances calculées.	Différences.
46°,3	18,20	18,20	0,00
54,46	18,54	18,53	—0,01
35,5	17,81	17,76	—0,05
16,4	17,01	16,98	—0,03
13,4	16,87	16,86	—0,01

Différences peu élevées, d'ailleurs assez irrégulières, et qui s'amoindriraient en se répartissant, si je conservais la sixième décimale du coefficient adopté. Ce coefficient est compris entre les nombres 0,001861 de M. E. Becquerel et 0,00296 de M. Lenz.

La résistance de P_2, exprimée en fonction de mon unité normale, devient donc :

$$P_2 = 7,072\ (1 + 0,00249t).$$

Les fils de mes divers appareils à résistance fixe ayant été tirés du même fil de platine, j'ai admis pour tous le même coefficient d'accroissement de résistance.

Voici les expériences qui m'ont permis d'évaluer leurs résistances relatives.

VI.

L'expérience est conduite comme la précédente, à l'exception que les tubes de verre qui renferment les fils de platine ont d'abord été vides d'eau.

	Nature du second circuit.	Longueurs équivalentes du rhéostat Wheatstone.	Valeur de P.
1.	ρ	2,38	
	$\rho + P_1$	10,84	$P_1 = 8,46$
2.	ρ	2,38	
	$\rho + P_2$	19,94	$P_2 = 17,56$
3.	ρ	2,38	
	$\rho + P_3$	36,16	$P_3 = 33,78$
4.	ρ	2,38	
	$\rho + P_4$	$37,07 + r = 50,41$	$P_4 = 48,03$
	$\rho + P_3$	36,16	$P_3 = 33,78$
	$\rho + P_3$	$22,82 + r \quad r + 13,34$	
5.	ρ	2,38	
	$\rho + P_5$	$37,65 + r' = 71,45$	$P_5 = 69,07$
	$\rho + P_4$	50,41	$P_4 = 48,03$
	$\rho + P_4$	$16,61 + r' \quad r' = 33,80$	
	ρ	2,38	

La série n° 1 me donne $P_1 = 8,46$
La série n° 2 $P_2 = 17,66$
La série n° 3 $P_3 = 33,78$

nombre qui se trouve reproduit dans la série n° 4. Dans celle-ci, pour déterminer P_4, j'ai eu recours à une résistance additionnelle r ajoutée au circuit du rhéostat Wheatstone; les équivalents de $\rho + P_3$ avec et sans cette résistance r donnent :

$$r = 13,34,$$

d'où

$$P_4 = 48,03.$$

Le même procédé a été suivi dans la série n° 5, qui me donne :

$$r' = 33,80,$$

d'où

$$P_5 = 69,07.$$

Cette même série donne également $P_4 = .8,03$.

La nécessité d'opérer dans un temps très court dans lequel la température du rhéostat n'ait pas le temps de changer m'a empêché de répéter chaque détermination, mais j'ai repris le surlendemain la même expérience, les tubes étant également vides d'eau.

VII.

ρ	2,44		
$\rho + P_1$	10,89		$P_1 = 8,45$
ρ	2,44		
$\rho + P_2$	19,99		$P_2 = 17,55$
ρ	2,44		
$\rho + P_3$	36,12		$P_3 = 33,68$
ρ	2,44		
$\rho + P_4$	$37,02 + r = 50,32$		$P_4 = 47,88$
$\rho + P_3$	36,12		
$\rho + P_3$	$22,82 + r$	$r = 13,30$	
ρ	2,44		
ρ	2,44		
$\rho + P_5$	$37,71 + P_3 = 71,39$		$P_5 = 68,95$
ρ	2,44		

Ces deux séries d'expériences me donnent

$$P_2 = 17,56 \quad \text{et } P_2 = 17,55, \quad \text{pour } t = 11°,3 \text{ et } 11°,8.$$

L'expérience n° IV ne m'avait donné que

$$P_2 = 16,915 \quad \text{pour } t = 17°,4,$$

tandis que l'élévation de température aurait dû produire une variation en sens inverse dans les valeurs de P_2. C'est que dans l'expérience IV le fil P_2 plongeait dans l'eau dont le thermomètre indiquait exactement la température, tandis que dans les expériences V et VI ce même fil plongeait dans l'air, auquel il ne cédait que lentement la chaleur dégagée en lui par le courant. La résistance 17,55 suppose une température du fil égale à 32°,5, en négligeant la variation de tem-

pérature du rhéostat qu'on ne peut apprécier exactement. C'est à 32°,5 que la perte de chaleur par l'air à 11°,8 devenait égale au gain provenant pour le fil du courant qui le traversait. Aussi voit-on dans chaque expérience que l'équilibre des résistances met un certain temps à s'établir. C'est ce fait qui m'a déterminé à remplir d'eau les tubes qui contiennent mes fils.

VIII.

Même expérience que précédemment. Les fils plongent dans l'eau.

ρ	4,61	
$\rho + P_1$	13,03	$P_1 = 8,42$
ρ	4,61	
$\rho + P_2$	21,54	$P_2 = 16,93$
ρ	4,61	
$\rho + P_3$	38,07	$P_3 = 33,46$
ρ	4,61	
$\rho + P_4$	$18,65 + P_3 = 52,11$	$P_4 = 47,50$
ρ	4,61	
$\rho + P_5$	$39,61 + P_3 = 73,07$	$P_5 = 68,46$
ρ	4,61	
$\rho + P_5$	$39,62 + P_3 = 73,08$	$P_5 = 68,47$
$\rho + P_4$	$18,66 + P_3 = 52,12$	$P_4 = 47,51$
ρ	4,61	
$\rho + P_3$	38,07	$P_3 = 33,46$
$\rho + P_2$	21,54	$P_2 = 16,93$
ρ	4,61	
$\rho + P_1$	13,00	$P_1 = 8,39$
ρ	4,61	

C'est à ces dernières expériences que je me suis arrêté, précisément parce que la température des fils de platine y était parfaitement connue. L'eau n'y joue pas d'une manière appréciable le rôle de conducteur, alors même qu'elle pourrait

conduire par elle-même, parce que le courant se trouve nécessairement arrêté par le travail qu'il faudrait dépenser pour décomposer l'eau. Ces résultats ne peuvent être comparés à d'autres obtenus à d'autres époques, la résistance du rhéostat étant variable, mais ils sont parfaitement comparables entre eux.

La résistance de P_2 étant à 0°, $7^m,072$ de mercure à 0°, j'ai pour mes cinq résistances de platine :

$$P_1 = 3,525\,(1 + 0,00249t)$$
$$P_2 = 7,072\,(1 + 0,00249t)$$
$$P_3 = 13,978\,(1 + 0,00249t)$$
$$P_4 = 19,845\,(1 + 0,00249t)$$
$$P_5 = 28,596\,(1 + 0,00249t)$$

Ces résistances peuvent être multipliées à volonté suivant les besoins, pour que le rhéostat Wheatstone n'ait plus qu'à former l'appoint de quelques dixièmes d'unité.

En comparant mon fil de platine P_5 avec des bobines de résistance de M. Bréguet, dans lesquelles l'unité adoptée est le kilomètre de fil télégraphique, j'ai trouvé qu'à 18°,5 mon fil équivaut à 2930 mètres de la bobine Bréguet, à la même température.

Or à 18°,5, $P_5 = 29,682$.

Mon unité équivaut donc à $98^m,8$ environ des fils télégraphiques, c'est-à-dire qu'elle est environ dix fois moindre que l'unité kilométrique adoptée dans la télégraphie. Je ne donne toutefois ce résultat que comme renseignement approximatif, l'unité kilométrique étant très loin d'être nettement définie.

Je terminerai ce second mémoire par une application des données fournies par la fixation de mes unités.

J'ai monté une pile de Smée formée d'une lame de platine platiné et d'une lame de zinc amalgamé ; j'ai mesuré

la force électromotrice de cette pile à deux époques différentes. A cet effet, j'ai déterminé à la boussole l'intensité du courant dans un circuit arbitraire de résistance inconnue ρ, puis j'ai ajouté à ce circuit la résistance P_5, et j'ai de nouveau déterminé l'intensité du courant. J'ai eu ainsi deux valeurs de i et deux équations :

$$i = \frac{A}{\rho}, \qquad i' = \frac{A}{\rho + P_5},$$

desquelles je pouvais tirer ρ et A.

Voici les résultats que j'ai obtenus.

IX.

17 avril 1861. $t = 15°,8$.

Pile de Smée. . . . . 1 élément
Acide sulfurique. . . . . 2,5 pour 100.

Fil de la boussole formant cinq révolutions, et pour lequel chaque unité de déviation équivaut, en intensité de courant, à 5,235.

Résistances.	Déviations.		Intensités moyennes.
$\rho + P_5$	71,7		
ρ	126,6		
$\rho + P_5$	71,7	$\rho + P$	374,88
		ρ	662,23
$\rho + P_5$	71,4		
ρ	126,1		$P_5 = 29,74$
$\rho + P_5$	71,4		$\rho = 38,68$
			$A = 25622$
$\rho + P_5$	71,6		
ρ	126,55		
$\rho + P_5$	71,7		$i = \frac{25622}{38,68 + \lambda}$
$\rho + P_5$	71,4		
ρ	126,7		
$\rho + P_5$	72,0		

X.

18 avril 1861. $t = 16°,7$

Même expérience, même pile.

Résistances.	Déviations.	Intensités.
$\rho + P_5$	71,6	374,8
ρ	126,75	663,05
$\rho + P_5$	71,7	375,3

Moyennes : $\rho + P_5 = 375,05$
— ρ 663,05

$$i = \frac{25589}{38\,57 + \lambda}$$

25622
25589

A moyen. 25605

D'un autre côté M. Favre a trouvé qu'un équivalent (32 kil.) de zinc amalgamé, dégage en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, 18796 calories. Pour que mes forces électromotrices représentent le travail spécifique des actions chimiques qui le produisent, il me les faut donc multiplier par 0,7262, ou, ce qui reviendrait au même, prendre pour unité de résistance celle de $1^m,362$ de mercure, au lieu de 1 mètre. En admettant pour un instant cette nouvelle unité, j'ai pour la formule de la pile de Smée :

$$i = \frac{18796}{\rho'}$$

$$i^2\rho' = 18796\, i.$$

Rappelons-nous maintenant que i représente l'intensité du courant, en prenant pour unité celui qui en une heure

dépose 0,108 milligrammes d'argent, ou dissout dans le même temps 0,032 milligrammes de zinc. 18796 i représente donc en billionièmes de calorie la quantité de chaleur dégagée par heure dans la pile par le courant i. Cette quantité de chaleur se répartit sur toute la longueur de la résistance ρ'; en sorte que la quantité de chaleur déposée sur chaque unité de résistance (1^m,362) est égale à

$$\frac{i^2}{1000000000} \text{ de calorie,}$$

et celle qui est déposée sur chaque unité normale de résistance (1 mètre de mercure), à

$$\frac{i^2}{1362000000},$$

Si j'en fais l'application au courant 663, le plus fort des expériences qui précèdent, je trouve les résultats suivants :

Consommation en zinc par heure.	21 milligr.,22
Chaleur totale déposée par heure dans tout le circuit, — en calorie.	0,0124
Chaleur déposée par heure dans chaque unité normale de résistance.	0,000321
Travail total produit par heure en kilogrammèt.	5,456

Une pile qui produirait avec un courant de même intensité un travail moteur primitif équivalent à un cheval vapeur devrait donc être formée de 49 500 éléments de Smée. Si du travail moteur primitif on passait au travail fourni par un électromoteur, il faudrait, pour obtenir une force d'un cheval vapeur, diviser ce nombre d'éléments par le rendement de la machine, ce qui, le rendement étant supposé égal à 0,20, donnerait le nombre énorme de 247 500 élé-

ments ; mais on peut obtenir de la pile de Smée des courants plus énergiques, ce qui réduit dans le même rapport le nombre d'éléments à employer.

L'adoption de mes unités permet de chiffrer ainsi de la manière la plus facile les principaux phénomènes de l'électricité, et de rendre plus de netteté et plus de corps aux données de cette science.

Je vais aborder maintenant les résultats auxquels je suis arrivé par l'usage de ces unités.

TROISIÈME MÉMOIRE.

De l'établissement des courants électriques dans les circuits bons conducteurs.

THÉORIE DES COURANTS ÉLECTRIQUES.

Les phénomènes attribués à l'électricité sont variés à l'infini : les uns sont produits par un mouvement électrique arrivé à son état permanent et y restant un temps indéfini ; les autres ne se manifestent que pendant que le courant naît ou meurt, que son intensité varie ou que change sa distance à l'objet qu'il influence directement ou indirectement. Les phénomènes mécaniques qui font plus spécialement l'objet de mes études sont précisément compris dans ce dernier cas. C'est donc à l'état variable qu'il m'importe le plus d'étudier les courants, et c'est aussi l'état qui est le moins connu.

Cet état variable se trouve, il est vrai, formulé par la théorie de Ohm : mais cette théorie, l'auteur le reconnaît lui-même, est fondée sur une hypothèse ; elle ne peut donc pas servir immédiatement de base à des évaluations numériques. Il faut d'abord qu'elle ait reçu la sanction de l'expérience interrogée non sur l'état permanent des courants, mais sur leur état variable ; non pas sur l'état variable dans un groupe spécial de corps mauvais conducteurs, mais dans tous les corps qui peuvent servir à la transmission des courants. Cette sanction étant supposée acquise, il faudrait encore déterminer la valeur des paramètres que renferme la formule de Ohm.

Cette vérification expérimentale n'a jamais été fournie d'une manière complète. M. Gaugain, il est vrai, l'a entreprise sur des corps mauvais conducteurs de l'électricité. La concordance qu'il signale entre ses résultats et ceux du calcul montre que dans ce cas l'hypothèse de Ohm est légitime; que l'électricité, dans les corps mauvais conducteurs, se propage réellement comme la chaleur dans les corps athermanes. C'est là, sans doute, un fait important acquis à la science et un rapprochement nouveau et remarquable bien établi entre la chaleur et l'électricité ; mais la conséquence même de ce rapprochement est qu'il n'est pas permis de conclure à priori des corps mauvais aux corps bons conducteurs de l'électricité.

La *propagation* de la chaleur dans les barres métalliques n'est pas un fait de *transmission* simple, direct de cet agent, analogue à ce qui a lieu dans le vide ; c'est le résultat complexe de la participation de la matière pondérable au mouvement calorifique. Les lois de la *propagation* de la chaleur reçoivent de cette participation un caractère particulier qui n'appartient pas en propre à la *transmission* de la chaleur dans l'espace ; et par le fait, personne n'a songé à conclure des lois de cette propagation de la chaleur dans les barres aux lois de la transmission dans le vide ou dans les corps diathermanes. Ce que l'on ne fait pas pour la chaleur, on n'a pas le droit de le faire pour l'électricité, à moins que l'expérience ne vienne affirmer ce droit d'une manière directe.

Quelques mots d'explication sont ici nécessaires.

Un rayon de chaleur simple se transmet au travers de chaque corps diathermane avec une vitesse correspondante à l'indice de réfraction de cette substance pour ce rayon de chaleur. Il en est encore de même pour les corps athermanes; seulement la chaleur s'éteint très rapidement dans ceux-ci, et quand ils sont complétement athermanes, la trans-

mission disparaît noyée dans le phénomène de propagation de molécule à molécule. Cette extinction de la chaleur n'est pas l'annihilation de la puissance vive du rayon calorifique, mais bien la transmission du mouvement aux particules du corps, quand ces particules peuvent vibrer à l'unisson du rayon de chaleur ou harmoniquement avec lui, auquel cas il y a production d'un effet thermométrique, chimique ou mécanique. Le mouvement ne se perd pas, il se transmet ou se transforme. Tout mouvement calorifique arrivant d'un milieu sur un autre est renvoyé dans le premier ou pénètre dans le second. Arrivé dans celui-ci, il peut rester confiné dans l'éther intra-particulaire, sans que les particules matérielles reçoivent son action; dans ce cas le milieu est absolument diathermane. Le plus ordinairement les particules matérielles participeront dans une mesure plus ou moins large au mouvement calorifique; dans ce cas, un rayon de chaleur, en pénétrant dans le milieu, y diminuera graduellement d'intensité d'une façon correspondante à la quantité totale de mouvement transmise aux particules pondérables. Plus la quantité de chaleur ainsi transmise, ou renvoyée dans le premier milieu, sera grande, moins le corps sera diathermane. Une conséquence de cette manière de voir est que, si l'on suppose qu'un rayon de chaleur homogène vienne à traverser un corps diathermane ordinaire, de l'eau par exemple, cette eau s'échauffera simultanément dans toute sa longueur avec une vitesse qui sera en chaque point en rapport avec l'intensité du rayon en ce point. Cet effet même sera indépendant de la conductibilité propre de l'eau. L'effet total sera la somme des effets dus à l'action directe du rayon de chaleur et à la conductibilité calorifique du corps. C'est à la prédominance de l'un de ces effets partiels sur l'autre qu'est due la diathermanéité ou l'athermanéité d'un corps quelconque.

A ce point de vue déjà, la possibilité d'étendre aux conducteurs métalliques les résultats obtenus par M. Gaugain sur les conducteurs imparfaits doit paraître fort douteuse. On arrive encore aux mêmes conclusions en partant d'un point de vue tout différent.

Imaginons que nous ayons deux réservoirs A et B d'une surface indéfinie, que le niveau de l'eau soit en A à un mètre au-dessus du niveau en B, et que ces deux réservoirs soient mis en communication par un canal découvert fermé à son orifice en B. L'eau se tiendra horizontale dans toute la longueur du canal et au même niveau qu'en A. A un certain moment nous débouchons brusquement le canal. L'écoulement commence au même instant, d'abord très rapide parce que la différence de charge est concentrée sur un court espace. L'abaissement de niveau se propage graduellement de B jusqu'en A avec une vitesse égale à la vitesse de propagation des ondes à la surface de l'eau, soit d'une fraction de mètre par seconde. L'établissement de la pente superficielle mettra pour s'effectuer un temps très appréciable, variant, comme l'indique la formule de Ohm, proportionnellement au carré de la longueur du canal et en raison directe des résistances dues aux frottements supposés uniformes dans toute la longueur de ce canal.

Au lieu d'un canal ouvert, imaginons que la communication des deux réservoirs ait lieu par une conduite cylindrique horizontale à section intérieure noyée. Nous n'aurons plus de surface libre. La conduite étant fermée en B, la pression de l'eau y sera la même dans toute sa longueur. Si nous l'ouvrons brusquement, la pression de l'eau diminuera brusquement aussi d'un mètre en B; mais aucun écoulement n'aurait lieu en cet instant, si l'eau et la conduite n'étaient pas douées d'une certaine élasticité. La diminution de pression se transmettra dans toute la longueur de la conduite

avec une vitesse de 1400 mètres par seconde, vitesse du son dans l'eau. C'est à la fin seulement de cette transmission que l'eau commencera à se mouvoir d'une manière sensible avec une vitesse qui croîtra suivant une loi facile à établir, connaissant la loi des frottements. La durée de l'état variable dans ce dernier cas sera essentiellement distincte de celle du cas précédent, et ses lois seront également tout autres. Or si la distribution des tensions de l'électricité à la surface des corps mauvais conducteurs est assimilable à la distribution des pentes dans un canal découvert, c'est à la distribution des pressions dans une conduite intérieurement noyée qu'il faudrait plutôt comparer l'état des conducteurs métalliques traversés par un courant électrique.

Ainsi donc, à quelque point de vue qu'on se place, et même après les expériences remarquables de M. Gaugain, l'hypothèse de Ohm attend encore sa sanction expérimentale. La question reste entière, car les lois de la pile entrevues par Ohm, ayant servi de point de départ à ses recherches analytiques, peuvent d'autant moins, par un retour en arrière, être invoquées à l'appui de cette hypothèse qu'elles découlent tout naturellement de considérations tout opposées à celles de Ohm.

Une autre objection à élever contre l'hypothèse de Ohm est la complication extrême des formules auxquelles elle conduit. Tant qu'il s'agit de corps mauvais conducteurs, la durée de l'état variable est assez considérable pour que l'on puisse à divers instants constater la situation des choses; mais quand on s'adresse à des corps bons conducteurs, c'est par millionièmes de seconde qu'il faut compter la durée de l'état variable; il faut dès lors avoir recours à des artifices au travers desquels il est difficile de se guider par la formule de Ohm, sans tomber dans de très grandes difficultés analytiques et de très longs calculs. Or, comme les quantités à

mesurer sont très faibles, que l'expérience ne donne jamais que des approximations, il est impossible de préciser ce que devient la limite d'erreur à laquelle on doit s'arrêter.

Or l'électricité est aujourd'hui assez riche en faits pour que les phénomènes à étudier puissent être formulés d'une manière simple en dehors de toute hypothèse. J'ai donc laissé de côté la théorie de Ohm pour aborder la question par une voie plus expérimentale et moins encombrée de formules algébriques. Les faits n'en resteront pas moins ce qu'ils sont, et il nous sera plus facile de voir s'ils sont oui ou non d'accord avec la théorie en discussion.

Les données de l'expérience sur lesquelles je m'appuie sont les suivantes :

I.

Qu'il y ait transmission ou simplement propagation de l'électricité dans les circuits bons conducteurs, elle y a lieu dans un temps excessivement court, lorsque le circuit n'a que quelques mètres de longueur.

Les diverses expériences entreprises par les physiciens pour mesurer la vitesse de l'électricité ont conduit leurs auteurs aux résultats les plus divergents, sans qu'on puisse attribuer cette divergence à des erreurs d'observation. Les causes qui l'ont produite ressortiront, je l'espère, de la discussion qui termine ce mémoire; toutes ont eu pour effet de diminuer la vitesse observée en accroissant la durée de l'état variable du courant. Les expériences généralement considérées comme les plus exactes, parce qu'elles ont été faites le plus possible à l'abri des causes perturbatrices, les pratiques journalières de la télégraphie elle-même, montrent que c'est par cent millioniėmes de seconde qu'il faut compter le temps que met un courant pour franchir quelques mètres d'un fil bon conducteur.

II.

L'intensité d'un courant est proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs, à la vitesse du mouvement électrique qui le constitue, vitesse du mouvement qu'il ne faut pas confondre avec sa vitesse de transmission.

Au point de vue où j'envisage l'électricité dynamique, un courant est constitué par du mouvement, et l'intensité du courant est la mesure proportionnelle de la *quantité de mouvement* existant dans chaque unité de longueur du conducteur. La quantité de mouvement restant la même, la la vitesse du mouvement change avec la section du conducteur; mais si l'on admet que ce conducteur soit homogène et ait partout même section, ou que le circuit soit exprimé en fonction d'un fil de nature et de rayon constants, la masse électrique ne changeant plus, la vitesse restera proportionnelle à l'intensité du courant.

Pour les physiciens qui considèrent les courants comme formés par un ou même par deux fluides qui circulent dans leurs conducteurs, l'intensité du courant est proportionnelle à la *quantité d'électricité* qui circule ; mais, bien qu'au fond ces deux manières d'envisager la question soient essentiellement différentes, comme ma définition s'applique également bien à la circulation d'un fluide et à un mouvement vibratoire analogue à celui qui constitue la lumière et la chaleur, et que conséquemment je ne préjuge rien sur ce point, elles conduisent en définitive à la même conclusion : dans un conducteur de section constante la quantité d'électricité mise en mouvement sera nécessairement proportionnelle à sa vitesse ; à moins qu'on n'admette que le fluide électrique dans un circuit fermé peut avoir des densités variables, ce qui est une hypothèse inutile, contraire même aux

idées acceptées sur les fluides impondérables dont l'élasticité serait presque infinie.

III.

La résistance que le mouvement électrique éprouve de la part de ses conducteurs croît proportionnellement à la vitesse du mouvement ou à l'intensité du courant, toutes autres choses égales d'ailleurs.

Toutes les fois que l'on parle des conductibilités ou des résistances des conducteurs, on entend leurs conductibilités ou résistances relatives. Tous les procédés employés pour les évaluer ne peuvent conduire qu'à l'expression de ces rapports. Les résistances relatives sont indépendantes de l'intensité des courants, c'est un fait d'expérience. Il n'en est plus de même des résistances absolues; elles varient pour chaque conducteur avec l'intensité du courant. C'est ce qu'admet implicitement la théorie de Ohm, puisqu'elle pose en principe que la différence de charge qui détermine le passage d'un flux constant d'électricité entre deux sections d'un même conducteur situées à une distance constante l'une de l'autre varie en raison inverse de ces sections. C'est ce qui ressort d'ailleurs d'une manière directe des lois de la conductibilité des circuits métalliques ou liquides. Soient en effet s et s' les sections de deux parties successives d'un circuit formé par une substance homogène; r et r' les résistances de ces deux sections, résistances qui sont les mêmes sur toute l'étendue de chaque section; désignons de plus par i et i' les quantités d'électricité qui traversent chaque unité des deux sections pendant l'unité de temps. Nous aurons d'une part $\frac{i}{i'} = \frac{s'}{s}$, et de l'autre $\frac{r}{r'} = \frac{s'}{s}$, d'où $\frac{r'}{r} = \frac{i'}{i}$. Si donc j'ai deux sections égales d'un même conducteur traversées, l'une par une quantité i d'électricité, l'autre par

une quantité i' du même agent, les résistances au mouvement du fluide seront proportionnelles à i et i', et par suite à ν et ν', la densité du fluide restant constante. Au lieu de *quantités d'électricité*, je dirai *quantités de mouvement électrique*, et comme dans des conducteurs identiques la masse électrique est la même, je puis énoncer encore que la résistance d'un même conducteur est proportionnelle à la vitesse du mouvement qui s'y est établi.

IV.

Un mouvement électrique donné rencontre de la part de son conducteur supposé homogène une résistance proportionnelle à la longueur de ce conducteur.

Ce fait est une conséquence si directe des lois de la conductibilité des circuits, que je crois inutile d'insister.

Ces divers points établis, si je considère un élément quelconque $d\rho$ du circuit supposé homogène, que j'appelle γ l'accélération en ce point, et v' la vitesse du mouvement électrique au même point au bout d'un temps t compté à partir du moment où naît le mouvement, j'aurai

$$\frac{d\nu'}{dt} = \gamma - b\nu' d\rho.$$

γ sera elle-même une fonction du temps t, de la distance x du point $d\rho$ à l'origine de la force électromotrice et de la vitesse de transmission des pressions électriques dans le circuit, en sorte que mon équation différentielle sera en général assez compliquée ; mais comme la vitesse de transmission de l'électricité est excessivement grande, si mon conducteur n'a que quelques mètres de longueur, je puis y considérer dans une première approximation la vitesse

comme infinie : l'erreur ne sera pas d'un millionième de seconde. Alors la masse électrique de mon conducteur commencera à se mouvoir simultanément dans toute son étendue, ou du moins la force accélératrice se répartira instantanément sur toute la longueur de la masse électrique à mouvoir. Si donc je désigne par m la masse électrique de l'unité de longueur de mon circuit supposé homogène, par ρ sa longueur totale, et par A la force électromotrice, l'accélération sera $\frac{A}{m\rho}$; la force résistante $b\rho v'$ donnera pour l'accélération due à la résistance $-\frac{b\rho v'}{m\rho}=-\frac{b}{m}v'$.

Mon équation différentielle devient donc

$$(1) \qquad \frac{dv'}{dt}=\frac{A}{m\rho}-\frac{b}{m}v';$$

d'où, en intégrant de 0 jusqu'à t,

$$(2) \qquad v'=\frac{A}{b\rho}\left(1-e^{-\frac{b}{m}t}\right),$$

et par suite

$$(3) \qquad i'=kmv'=\frac{mkA}{b\rho}\left(1-e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

Pour $t=\infty$

$$(4) \qquad I=\frac{mk}{b}\frac{A}{\rho},$$

d'où

$$(5) \qquad i'=I\left(1-e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

L'équation (4) montre que l'hypothèse de Ohm n'est en aucune façon nécessaire pour arriver aux lois de la pile telles que M. Pouillet les a démontrées par l'expérience.

Je ferai remarquer même que si l'on considère, ainsi que

je le fais, la pile fermée comme une machine en équilibre, il doit y avoir égalité entre la force motrice A et la force résistante $a\rho i$, ce qui donne immédiatement :

$$A = a\rho i,$$

$$i = \frac{A}{a\rho},$$

$a = \frac{b}{mk}$ dépendant des unités adoptées pour i, ρ et A.

Pour vérifier directement les lois de l'état variable, il faudrait pouvoir mesurer i' pour les diverses valeurs de t. Or i' a déjà atteint sa valeur permanente quand t atteint quelque dix-millième de seconde. Il m'a donc fallu chercher quelque détour.

Voici le principe de la méthode que j'ai suivie. Au lieu d'un seul courant, imaginons qu'au moyen d'une roue dentée formant interrupteur, je lance dans le circuit une série de courants de durée t, se succédant à des intervalles extrêmement rapprochés $t + t'$, et que dans le circuit soit compris un galvanomètre. La déviation de l'aiguille aimantée pourra devenir permanente, et cette déviation donnera la valeur du courant continu qui à lui seul produirait le même effet magnétique que la réunion des courants successifs. J'aurai donc la valeur moyenne de ceux-ci. Or de cette valeur moyenne je puis aussi avoir une expression algébrique.

En effet, si je multiplie les deux membres de l'équation (3) par dt, que j'intègre de 0 jusqu'à t et que je divise le produit de l'intégration par $t + t'$, le résultat obtenu représentera la valeur moyenne i_0 du courant variable pendant le temps $t + t'$.

Cette opération me donne

$$(6) \qquad i_0 = \frac{1}{t+t'}\int_0^t i'dt = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\frac{I}{t+t'}\left\{1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right\}.$$

Plusieurs difficultés se présentent ici.

1° Au moment où commence chaque interruption, le circuit renferme une certaine quantité de mouvement ou de puissance vive. Que devient-elle pendant la durée de cette interruption ? Persiste-t-elle en entier jusqu'au retour du courant suivant, ou s'épuise-t-elle en totalité sous l'effort des résistances pendant la durée de cette interruption ? J'ai fait successivement ces deux hypothèses extrêmes. Nous verrons que la dernière est seule admissible dans mes expériences. L'une et l'autre d'ailleurs me conduisent aux mêmes conclusions générales ; la valeur numérique de $\frac{b}{m}$ est seulement double dans l'un des cas que dans l'autre.

2° Lorsque la pile est forte, et surtout lorsque le circuit est replié sur lui-même, on voit apparaître une petite étincelle au moment de la rupture du circuit ; le courant se continue donc un instant après l'interruption de la continuité métallique. L'accroissement notable de résistance qui résulte du passage du courant au travers de l'air affaiblit dans une proportion correspondante l'intensité de ce courant par continuation ; mais il n'en résulte pas moins une complicacation qu'il faut écarter en évitant la production de cette étincelle.

3° Ma formule (6) contient quatre inconnues, dont deux sont faciles à déterminer : I est l'intensité du courant permanent que l'on mesure à la boussole en arrêtant l'interrupteur ; $t + t'$ est la durée d'un contact et d'une interruption réunis : cette valeur se déduit de la vitesse de rotation de l'interrupteur. L'évaluation de ces deux quantités ne présente donc aucune difficulté sérieuse. Il n'en est plus de même de t. On peut bien, il est vrai, mesurer exactement sur l'interrupteur le rapport du plein au vide, mais ce rapport est changé dans la pratique par la forme, variable par l'usure, du ressort qui appuie sur les dents de la roue dentée.

t doit donc être déterminé par les données mêmes de l'expérience en même temps que $\frac{b}{m}$, et par conséquent il me faut deux équations.

Voici donc comment j'ai opéré.

L'interrupteur dont je me suis servi est semblable à celui dont M. Pouillet a fait usage dans son travail sur la mesure des quantités d'électricité dont il donne un résumé, tome I, page 644, de son *Traité de physique* (6e édit.). Pour éviter les vibrations du ressort, le pourtour de ma roue était lisse, les intervalles des dents ayant été remplis par de l'ivoire, et ultérieurement par du buis ; de plus le ressort était pressé légèrement sur presque toute sa longueur par une lame de feutre épais. En modifiant la forme du ressort et sans rien changer à la roue, je pouvais faire varier le rapport des durées des contacts et des interruptions. L'usure du ressort altérait du reste assez rapidement ce rapport, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut.

Cet interrupteur était mis en mouvement par un électromoteur qu'animait une pile à part dont je modifiais à mon gré l'intensité. La vitesse de ma roue pouvait ainsi être maintenue constante pendant très longtemps ou être changée à volonté dans des limites assez étendues. Cette vitesse était mesurée au moyen d'un chronomètre et d'une vis sans fin taillée dans l'arbre de la roue et engrenant avec une roue dentée munie d'une aiguille.

Le pôle positif d'une pile constante communiquait avec l'un des bouts du fil de ma boussole, dont l'autre bout était lié au ressort de l'interrupteur ; le pôle négatif de la pile aboutissait à l'axe de l'interrupteur. Par cette disposition, chaque fois que le ressort appuyait sur une dent métallique, le circuit se trouvait fermé; il était ouvert, au contraire, chaque fois que le ressort passait sur une dent de bois ou

d'ivoire. C'est à cette disposition de l'appareil que se rattache l'équation (6). Le circuit dans le premier état était toujours très court et sans replis, pour éviter l'apparition des étincelles à la rupture. J'appelle ρ sa résistance totale ramenée à l'unité.

Pour obtenir une seconde relation entre les données à déterminer, je reliais le ressort à l'axe de la roue au moyen d'une résistance additionnelle ρ' dont je faisais varier la nature à mon gré. Lorsque le ressort appuyait sur une dent métallique, le courant se partageait entre la roue elle-même et la résistance ρ'; mais comme cette dernière était toujours incomparablement plus forte que l'autre, il n'en résultait aucun accroissement sensible dans l'intensité du courant produit et accusé par la boussole. Au contraire, lorsque le ressort passait sur une dent de bois, le circuit, au lieu d'être interrompu, se trouvait seulement accru dans le rapport de $\frac{\rho+\rho'}{\rho}$. A chaque changement dans la nature des contacts, l'intensité du courant permanent passait donc de $I=\frac{mkA}{b\rho}$ à $I'=\frac{mkA}{b\rho+\rho'}$, et réciproquement; tandis que dans la résistance additionnelle ρ' qui se trouvait former un circuit fermé en dehors de la pile et de la boussole, à chaque contact métallique l'intensité du courant permanent variait de 0 à $I'=\frac{mkA}{b\rho+\rho'}$, ou réciproquement. Je vais appliquer le calcul à cette seconde disposition des expériences.

Premier temps. — Le contact ayant lieu sur une dent métallique, je reprends mon équation (1).

$$\frac{dv'}{dt}=\frac{A}{m\rho}-\frac{b}{m}v'. \tag{7}$$

Seulement, au lieu de faire $v'=0$ à l'origine du contact

pour déterminer la constante arbitraire de l'intégration, je ferai à ce moment $v' = v''$, v'' étant la vitesse acquise à la fin du contact sur bois et au commencement du contact sur métal. Il vient alors :

$$(8) \qquad v' = \frac{A}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + v'' e^{-\frac{b}{m}t}$$

$$kmv' = i' = \frac{mkA}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + kmv'' e^{-\frac{b}{m}t}.$$

$$(9) \qquad i' = I\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + i'' e^{-\frac{b}{m}t}.$$

La valeur moyenne de ce courant variable pendant la durée de temps $t + t'$ s'obtiendra comme précédemment, et a pour expression :

$$(10) \qquad I_t = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I - i''}{t+t'}\left\{1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right\}.$$

A la fin de ce temps t, la quantité de mouvement contenue dans la longueur ρ du circuit est

$$m\rho v' = \frac{m}{b}\,A\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + m\rho v'' e^{-\frac{b}{m}t}.$$

Deuxième temps. — Pendant la deuxième phase, le mouvement est produit par la force électromotrice A, à laquelle s'ajoute la quantité de mouvement électrique $m\rho v'$ existant déjà dans la portion ρ du nouveau circuit $\rho + \rho'$, et dont il faut retrancher la résistance au mouvement électrique. La force motrice est donc :

$$(11) \qquad A + m\rho\,(v' - v'') - b\,(\rho + \rho')\,v''.$$

L'accélération devient :

$$(12) \qquad \frac{dv''}{dt'} = \frac{A}{m(\rho+\rho')} - \frac{\rho}{\rho+\rho'}(v - v'') - \frac{b}{m}\,v''.$$

D'où je déduis :

$$(13)\qquad v''=\frac{\left(\dfrac{A+m\rho v'}{m(\rho+\rho')}\right)}{\left(\dfrac{\rho}{\rho+\rho'}+\dfrac{b}{m}\right)}\left\{1-e^{-\left(\frac{\rho}{\rho+\rho'}+\frac{b}{m}t'\right)}\right\}$$

et en mettant pour v' sa valeur :

$$(14)\qquad v''=\frac{A\left\{1+\dfrac{m}{b}\left(1-e^{-\frac{b}{m}}\right)\right\}+m\rho v''e^{-\frac{b}{m}t}}{b(\rho+\rho')+m\rho}\left\{1-e^{-\frac{m\rho+b(\rho+\rho')}{m(\rho+\rho')}t'}\right\}.$$

L'usage de cette dernière formule est assez compliqué ; mais nous savons à l'avance que la durée de la période variable d'un courant est excessivement courte ; je pouvais donc dans une première approximation, supposer $e^{-\frac{b}{m}t}=0$, tirer de mes formules une première valeur approchée de $\frac{b}{m}$, substituer cette valeur dans l'expression $e^{-\frac{b}{m}t}$, et, par seconde approximation, calculer la nouvelle valeur de $\frac{b}{m}$, et continuer ainsi jusqu'à ce que la dernière ne diffère pas d'une manière sensible de la précédente.

Je suppose donc $e^{-\frac{b}{m}t}=0$, et par suite $m\rho$ négligeable devant $b\,(\rho+\rho')$, ainsi que $\frac{b}{m}$ devant l'unité. J'ai alors :

$$(15)\qquad v''=\frac{A}{b(\rho+\rho')}\left(1-e^{-\frac{b}{m}t'}\right),$$

$$(16)\qquad i''=kmv''=\frac{mkA}{b\rho+\rho'}\left(1-e^{-\frac{b}{m}t}\right)=I'\left(1-e^{-\frac{b}{m}t'}\right)$$

et enfin pour la valeur moyenne de ce courant pendant la durée $t+t'$:

$$(17)\qquad I'_{t'} = \frac{I't'}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I'}{t+t'},$$

et d'autre part (10) :

$$(18)\qquad I_t = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I-I'}{t+t'}.$$

La succession des deux courants moyens I_t et $I'_{t'}$ donnera donc en définitive un courant résultant moyen :

$$(19)\qquad I_0 = I_t + I'_{t'} = \frac{It + I't'}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I}{t+t'}.$$

Par les mêmes abréviations l'équation (6) devient :

$$(20)\qquad i_0 = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I}{t+t'}.$$

I, I', i_0, I_0 et $t + t'$ étant fournis par l'expérience, les deux équations (19) et (20) me donneront t, t' et $\frac{m}{b}$. J'en déduis :

$$(21)\qquad \frac{b}{m} = \frac{I'}{(t+t')\left\{\frac{I'}{I}(I - i_0) + i_0 - I_0\right\}}.$$

Toute mon attention s'est donc portée sur l'évaluation numérique de ces cinq données : $t + t'$, I', I, i_0 et I_0.

Les plus grandes difficultés dans ces déterminations ont pris leur source dans les variations quelquefois incessantes de la déclinaison; un grand nombre même ont dû être rejetées pour cette cause : je n'ai conservé que celles pendant lesquelles la boussole a gardé un peu de calme. Je remarquerai d'ailleurs que dans des expériences où, quoi qu'on fasse, tout est mobile, le zéro de la boussole, l'intensité de la pile, le rapport de t à t', on ne peut guère compter sur des moyennes entre des résultats obtenus dans des conditions nécessairement différentes et soumises cha-

cune à sa loi. Chaque série d'expériences, au contraire, doit durer le moins de temps possible, et ne doit être faite qu'au moment où la variation des quantités inconstantes est la plus faible. Tout résultat obtenu dans des conditions autres est nécessairement entaché d'erreur.

Voici l'ordre que j'ai suivi dans chaque série :

1° Je déterminais le zéro de la boussole.

2° La résistance ρ' étant en place, je mesurais I, puis I', en appuyant le ressort d'abord sur métal, puis sur bois.

3° J'enlevais alors le fil ρ' qui réunissait la roue dentée avec son ressort, je mettais l'interrupteur en mouvement, et je mesurais l'intensité moyenne i_0 du courant obtenu.

4° Je rétablissais la résistance additionnelle ρ', et je mesurais l'intensité moyenne I_0 du courant obtenu.

5° J'arrêtais l'interrupteur, je mesurais I', puis I.

6° Enfin je vérifiais mon zéro, qui ne devait pas avoir changé, non plus que I et I'.

Voici maintenant les résultats auxquels je suis arrivé.

Première série. — *Cuivre.*

A l'exception de la pile, le circuit jusqu'à l'interrupteur est formée par des fils de cuivre étalés sur les murs ou sur le sol, de manière qu'aucune de ses parties ne puisse agir par induction sur les autres. La résistance ρ', qui est restée la même dans les dix expériences qui suivent, était formée par un fil de platine de $0^m,80$ de long.

Longueur du fil de cuivre, 12 mètres.

Température, $\theta = 14°$ $\quad t + t' = \frac{1''}{320}$.

$$\left.\begin{array}{l} I = 280,5 \\ I' = 109,8 \\ i_0 = 44,1 \\ I_0 = 134,9 \end{array}\right\} \quad \frac{b}{m} = 20600.$$

Si je transporte cette valeur de $\frac{b}{m}$ dans l'expression $e^{-\frac{b}{m}t}$, et que je mette pour t sa valeur déduite de l'équation (20),

$$\frac{t}{t+t'}=\frac{i_0}{I}+\frac{m}{b}\,\frac{I}{t+t'},$$

il vient

$$e^{-\frac{b}{m}t}=10^{-4}=\frac{1}{10000}.$$

L'erreur commise en négligeant ce terme exponentiel est donc égale à $\frac{I'}{10000}=0{,}01098$. Les erreurs commises en négligeant $\frac{m}{b}$ devant l'unité et $m\rho$ devant $b\,(\rho+\rho')$ sont au plus du même ordre, et comme je ne puis pas répondre des valeurs de I, I', i^0 et I_0 à un dixième près, les quantités négligées sont dix fois plus faibles que les erreurs inévitables de l'expérience. En appliquant la même discussion à $\frac{b}{m}$, je trouve que je ne puis qu'exceptionnellement répondre des deux premiers chiffres. J'ai cependant poussé le calcul jusqu'au troisième.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Cuivre.*

Même fil de cuivre.

$$\theta=14^\circ \qquad t+t'=\frac{1''}{320}.$$

$$\left.\begin{array}{l} I\ =280{,}54 \\ I'\ =109{,}85 \\ i_0=\ \ 46{,}2 \\ I_0=136{,}2 \end{array}\right\}\quad \frac{b}{m}=20600.$$

TROISIÈME SÉRIE. — *Plomb.*

Le fil de cuivre est remplacé par un fil de plomb nu étalé sur le parquet.

Longueur du fil, 6 mètres.

$$\theta = 14^\circ{,}2 \qquad t + t^r = \frac{1}{420}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 310 \\ I' &= 113{,}1 \\ i_0 &= 80{,}8 \\ I_0 &= 161{,}9 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 19000.$$

QUATRIÈME SÉRIE. — *Fer.*

Le fil de plomb est remplacé par un fil de fer fin nu, soutenu en l'air par des supports isolants.

Longueur du fil, 10 mètres.

$$\theta = 14^\circ{,}2 \qquad t + t' = \frac{1}{420}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 136 \\ I' &= 77{,}9 \\ i_0 &= 36{,}84 \\ I_0 &= 91{,}95 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 19400.$$

CINQUIÈME SÉRIE. — *Dissolution de sulfate de cuivre.*

Le fil de fer a été remplacé par une dissolution étendue de sulfate de cuivre dans l'eau, et dans laquelle plongeaient deux lames de cuivre.

Écart des lames, $0^m{,}02$.

$$\theta = 14^\circ{,}1 \qquad t + t' = \frac{1}{428}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 314{,}7 \\ I' &= 114{,}2 \\ i_0 &= 94{,}8 \\ I_0 &= 172{,}0 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 18700.$$

Les résultats suivants feront apprécier la limite d'exactitude que comportent ces expériences.

SIXIÈME SÉRIE. — *Fil de platine.*

La dissolution du sulfate de cuivre a été remplacée par un fil de platine fin tendu lâchement dans un tube rempli d'eau, sans être revêtu d'une couche isolante.

Longueur du fil, $1^m,8$.

$$\theta = 14^\circ \qquad t + t' = \frac{1}{320}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 350,84 \\ I' &= 119,31 \\ i_0 &= 60,8 \\ I_0 &= 157,3 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 18200.$$

SEPTIÈME SÉRIE. — *Même fil, même disposition.*

$$\theta = 14^\circ \qquad t + t' = \frac{1}{320}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 351,0 \\ I' &= 119,4 \\ i_0 &= 62,4 \\ I_0 &= 158,4 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 17400.$$

Moyenne de ces deux expériences : $\dfrac{b}{m} = 17800.$

HUITIÈME SÉRIE. — *Platine.*

Le fil de platine a été remplacé par un bout de même grosseur, mais long de 6 mètres, également plongé nu dans de l'eau.

$$\theta = 14^\circ \qquad t + t' = \frac{1}{320}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 107,1 \\ I' &= 67,6 \\ i_0 &= 17,2 \\ I_0 &= 72,67 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 17600.$$

NEUVIÈME SÉRIE. — *Même fil, même disposition que dans la huitième.*

$$\theta = 14^\circ \qquad t + t' = \frac{1''}{320}.$$

$$\left.\begin{aligned} I &= 107,1 \\ I' &= 67,6 \\ i_0 &= 17,4 \\ I_0 &= 72,84 \end{aligned}\right\} \quad \frac{b}{m} = 18800.$$

Moyenne des expériences VIII et IX : $\frac{b}{m} = 18200$.

Les deux dernières expériences sont surtout intéressantes en ce qu'une différence de 0,2, presque la limite de précision dans l'évaluation de i_0, fait monter la valeur de $\frac{b}{m}$ de 17 600 à 18 800. Je ferai remarquer toutefois que la valeur de i_0 étant plus élevée dans les expériences précédentes, un semblable écart y a moins d'importance. Quoi qu'il en soit, le second chiffre est le seul dans lequel on puisse avoir quelque confiance.

Ces résultats sont réunis dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Conducteur.	Longueur du conducteur.	Valeur de I.	Nombre d'interruptions par seconde.	Valeur de $\frac{b}{m}$.
Cuivre.	12 m.	280,5	320	20600
»	12	280,5	320	20600
Fer.	10	136,0	120	19400
Plomb.	6	310	120	19000
Sulfate de cuivre.	0,02	314,7	128	18700
		Moyenne.		19700

TABLEAU II.

Platine	6 m.	107,1	320	17600	18200
»	6	107,1	320	18800	
»	1,8	350,8	320	18200	17800
»	1,8	351,0	320	17400	
		Moyenne.			18000

L'hypothèse de Ohm conduit, pour l'intensité u du courant pendant son état variable, à la formule

$$u = \frac{a}{2l} x + a \Sigma \left\{ \frac{1}{i} \sin \frac{i\pi(l+x)}{l} e^{-\frac{k'\pi^2 i^2 t}{l^2}} \right\}$$

dans laquelle j'ai conservé la notation de l'auteur. D'après cette formule, la durée t de l'état variable devrait varier proportionnellement au carré de la longueur l du circuit et en raison inverse de la conductibilité k' de ce circuit ; c'est-à-dire en raison inverse du produit de la longueur réduite et de la longueur vraie du circuit. Rien de pareil ne s'est présenté dans mes expériences. La durée de l'état variable y est au contraire restée à peu près constante, ainsi que $\frac{b}{m}$. L'état variable, en effet, dans ma théorie, est donné par la formule (5) :

$$i' = \mathrm{I}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

Si l'on voulait tenir compte des variations de $\frac{b}{m}$, il arriverait que, $\frac{b}{m}$ diminuant avec la longueur du conducteur, la durée t de l'état variable serait au contraire d'autant plus grande que le conducteur serait plus court. Cette conclu-

sion, je crois, serait erronée. En dehors des causes que j'ai signalées plus haut, il en est d'autres dont l'influence est énorme. Je n'en citerai pour le moment qu'un seul exemple.

Dixième série.

Le fil de platine des séries VI et VII a été replié sur une étendue égale environ au quart de sa longueur autour d'un tube de verre sur lequel il formait une seule épaisseur de spires.

$$\theta = 14^\circ,9 \qquad t + t' = 0'',00193.$$

$$I = 364$$
$$I' = 154,9$$
$$i_0 = 176,6$$
$$I_0 = 246,7$$
$$\frac{b}{m} = 8200$$

La durée de l'état variable est devenue plus de deux fois plus grande. La valeur de $\frac{b}{m}$ est également notablement plus faible pour le platine qui plonge dans l'eau sans enveloppe isolante, que pour les autres conducteurs, quoique je me sois assuré que le courant ne quitte pas le platine. Malgré toutes mes précautions et à cause de l'espace restreint dans lequel j'opérais, l'influence de toutes ces causes perturbatrices suffirait pour expliquer les différences qui précèdent. Je considère donc pour le moment $\frac{b}{m}$ comme constant, indépendant de la longueur du circuit, pourvu que le circuit soit rectiligne, soustrait à l'influence des corps voisins, et que sa longueur soit assez courte pour que la transmission des pressions s'y fasse dans un temps inappréciable.

En prenant pour $\frac{b}{m}$ le nombre rond 20 000 très approché de la vérité, il vient :

$$i' = I(1 - e^{-20000t}),$$

ou bien

$$i' = I(1 - 10^{-8700t}).$$

Le courant n'arrive donc à sa valeur normale, *à un millième près*, qu'au bout d'un temps égal à $\frac{1}{3000}$ de seconde environ.

Cette formule diffère de celle que j'ai donnée dans le résumé de mes recherches sur l'électricité. C'est que mes premiers calculs étaient basés sur l'hypothèse qu'un courant, au moment où il s'établit dans un circuit, même rectiligne, développe dans ce circuit un courant induit inverse qui affaiblit d'autant le courant direct considéré comme ayant dès le début toute sa valeur. Mon équation différentielle primitive était alors

$$i' = I - \frac{\alpha}{\rho}\frac{di'}{dt},$$

d'où

$$\frac{di'}{dt} = \frac{\rho}{\alpha}(I - i').$$

Dès mes premières expériences je fus conduit à considérer, dans le facteur $\frac{\rho}{\alpha}$, α comme devant être de la forme $\frac{\alpha'\rho}{I}$, ce qui transformait mon équation différentielle en la suivante :

$$\frac{di'}{dt} = \frac{1}{\alpha'}(I\,I - i'),$$

d'où

$$i' = I(1 - e^{-\frac{It}{\alpha'}}).$$

Mais le désaccord entre la théorie et l'expérience ne tarda pas à se montrer et à croître. Il devint tel, que je dus renoncer à m'appuyer sur les courants induits et aborder la question du point de vue purement mécanique.

Pour Ohm et les physiciens qui admettent sa manière de voir, il n'y a pas de vitesse, à proprement parler, pour l'électricité. Il en existe une au contraire pour moi. Seulement, pour trouver sa valeur exacte, il est nécessaire de dégager des expériences l'influence de l'inertie électrique des conducteurs.

Les principales expériences faites en vue de mesurer la vitesse de l'électricité sont dues à MM. Wheatstone, Fizeau et Gounelle, Guillemin.

Les expériences de M. Wheatstone ont été faites avec l'électricité statique d'une batterie. Le passage du courant produit était accusé à l'œil par l'étincelle. Le courant ainsi rendu visible pendant toute sa durée se trouvait par cela même soustrait à l'influence de l'état variable et de l'inertie électrique. La vitesse de 461 000 kilomètres donnée par Wheatstone doit donc être vraie dans la limite de précision de ses expériences. Malheureusement cette limite est assez vague. L'écart de l'image centrale a été *évalué* par M. Wheatstone *approximativement à un demi-degré*. Une erreur d'un quart en moins sur cette évaluation serait très admissible, ce qui descendrait la vitesse à 350 000 kilomètres par seconde, vitesse de la lumière.

La vitesse trouvée par MM. Fizeau et Gounelle pour le cuivre est de 180 000 kilomètres. Mais ce nombre doit subir deux corrections. Il résulte en effet des expériences de ces deux physiciens que le mouvement électrique, comme le mouvement sonore, se réfléchit en arrière sur lui-même. Les ondes électriques qu'ils lançaient dans leurs fils s'étalaient de plus en plus, en sorte que les ondes successives, au lieu de

rester distinctes, séparées par un repos, se fondaient graduellement l'une dans l'autre. Cet effet, je crois, devrait plutôt être attribué à la persistance du mouvement après la cessation de la cause qui le produit, jusqu'à ce que ce mouvement soit éteint en chaque point du circuit par les résistances qu'il y rencontre. Quelle que soit la cause, l'effet sera toujours de retarder l'apparition du maximum de mouvement électrique d'une quantité qui, par la nature même du procédé employé, a dû être du tiers environ de la durée observée. Or, d'après les données de MM. Fizeau et Gounelle, le temps nécessaire pour que l'onde électrique atteigne son maximum au bout d'un fil de cuivre de 288 kilomètres serait de $\frac{1''}{625}$. Si de ce temps on retranche d'abord $\frac{1''}{3000}$, temps nécessaire pour qu'un courant atteigne à 0,001 près à son état permanent en chaque point du circuit, il reste $\frac{1''}{790}$. Si de ce reste je retranche encore le tiers de sa valeur, il reste $\frac{1''}{1180}$, qui correspond à une vitesse de 340 000 kilomètres par seconde, ce qui est encore à peu près la vitesse de la lumière.

Les expériences de MM. Guillemin et Burnouf conduisent encore aux mêmes résultats. Il en est tout autrement des nombres auxquels sont arrivés MM. Mitchell, Walker, Gould, les astronomes de Greenwich et d'Édimbourg sur un fil aérien, et les astronomes de Greenwich et de Bruxelles sur un fil en grande partie plongé dans la mer.

Je rappelle ici ces résultats :

	kilom.	
Mitchell.	45 600	fer.
Walker.	30 000	»
Gould.	25 000	»
Astronomes Greenwich et Edimbourg. . .	12 200	cuivre.
Astronomes Greenwich et Bruxelles. . .	4 300	»

Les expériences faites sur les fils de lignes télégraphiques sont soumises à des causes d'erreur très nombreuses et surtout très importantes, parmi lesquelles je citerai en premier lieu l'imperfection de l'isolement. Le 2 du mois de mai, deux voltamètres furent posés aux deux extrémités d'un même fil allant de Paris à Saint-Cloud. Le courant d'une pile installée à la gare de Saint-Lazare, par les soins de M. Noblet, passait par le premier voltamètre, allait à Saint-Cloud par le fil de ligne, traversait le second voltamètre, et faisait retour par le sol. Après huit jours d'un courant continu par un temps toujours beau, la quantité de cuivre déposé dans le voltamètre de Paris a été trouvée de $4^{gr},325$, tandis que dans le voltamètre de Saint-Cloud elle n'était que de $4^{gr},147$, ce qui accuse une perte de $\frac{1}{25}$. On a donc affaire à des circuits en partie bons, en partie mauvais conducteurs, et la durée de l'état variable peut en être troublée d'une manière sensible, mais dont il ne faudrait cependant pas s'exagérer l'importance. Cette durée, par contre, est considérablement accrue quand une portion du circuit est repliée sur elle-même, et bien plus encore lorsque dans la spirale formée par le conducteur se trouve placé un noyau de fer doux. L'état variable est alors tellement prolongé, que la durée de la transmission du courant disparaît complétement devant elle. De là les vitesses insignifiantes obtenues par MM. Mitchell, Walker, Gould et par les astronomes de Greenwich, Édimbourg et Bruxelles.

Afin de légitimer cette assertion et de montrer jusqu'où s'étend cette influence des circonvolutions du fil, je vais extraire quelques résultats d'un travail où cette question est traitée dans son ensemble, et qui fera l'objet du troisième fascicule de mes Mémoires.

La méthode expérimentale est restée la même, avec cette

différence que la résistance additionnelle ρ', au lieu d'être rectiligne ou à très larges replis, était enroulée en spires pressées sur deux bobines de cuivre dans l'axe desquelles on pouvait introduire à volonté un noyau de fer doux en fer à cheval avec ou sans armature.

La méthode de calcul est également restée la même, si ce n'est que j'ai mis en évidence le terme relatif à l'influence des circonvolutions du circuit.

PREMIER CAS. — *L'interruption est complète et ρ' enlevé.*

Rien n'étant changé dans ce cas, j'ai encore :

$$(5)\qquad i' = I\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

$$(6)\qquad i_0 = I\frac{t}{t+t'} - \frac{m}{b}\frac{I}{t+t'}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right),$$

et en supposant

$$e^{-\frac{b}{m}t} = 0,$$

$$(20)\qquad i_0 = I\frac{t}{t+t'} - \frac{m}{b}\frac{I}{t+t'}.$$

DEUXIÈME CAS. — *L'interruption est incomplète et ρ' mis en place.*

PREMIER TEMPS. — Le contact a lieu sur une dent métallique. Si j'appelle encore ν' la vitesse du mouvement électrique au bout du temps t compté à partir du moment où commence le contact métallique, et ν'' la vitesse de ce mouvement à la fin du contact sur bois, j'ai pareillement :

$$(7)\qquad \nu' = \frac{A}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + \nu'' e^{-\frac{b}{m}t}$$

et posant comme précédemment

$$km\nu' = i', \qquad km\nu'' = i'', \qquad \frac{kmA}{b\rho} = I,$$

(9) $$i' = I\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + i''e^{-\frac{b}{m}t}$$

(10) $$I_t = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\frac{I - i''}{t+t'}\left\{1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right\},$$

et en supposant

$$e^{-\frac{b}{m}t} = 0,$$

(20) $$It = \frac{It}{t+t'} - \frac{m}{b}\frac{I - i''}{t+t'}.$$

A la fin du temps t, la quantité de mouvement contenue dans la longueur ρ du circuit est :

(21) $$m\rho\nu' = \frac{m}{b}A\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right) + m\rho\nu''^{-\frac{b}{m}t}.$$

Deuxième temps. — Le contact a lieu sur une dent de bois, et le courant s'installe dans la portion additionnelle ρ' du circuit.

La force motrice se compose alors de la force électromotrice A et de la quantité de mouvement en excès restant dans le circuit primitif $m\rho\ (\nu' - \nu'')$. La force résistante se compose elle-même de deux parties, la résistance du circuit total $b(\rho + \rho')\ \nu''$ supposé rectiligne, et la résistance extérieure provenant de l'action des spires et du fer doux. La portion ρ' du circuit étant en entier enroulée sur elle-même, je représente cette force résistante par $cm\rho'\frac{d\nu'}{dt}$, parce qu'elle dépend à chaque instant, non de l'intensité $km\nu'$ du courant à cet instant, mais de la variation $km\frac{d\nu'}{dt}$ que subit cette intensité. A la place de ρ', longueur réduite du fil spiral, c'est sa longueur vraie l que je devrais mettre ; mais cette substitution compliquerait les formules par l'introduction de

conductibilités variables, et en définitive toute l'influence de cette substitution se reportera sur le coefficient c, où je pourrai toujours la retrouver. J'aurai donc pour l'accélération :

$$(22)\qquad \frac{dv''}{dt}=\frac{A}{m(\rho+\rho')}+\frac{\rho(v'-v'')}{\rho+\rho'}-\frac{b}{m}v''-\frac{c\rho'}{\rho+\rho'}\,\frac{dv''}{dt},$$

$$(23)\qquad \left(1+c\frac{\rho'}{\rho+\rho'}\right)\frac{dv''}{dt}=\frac{A+m\rho v'}{m(\rho+\rho')}-\left(\frac{\rho}{\rho+\rho'}+\frac{b}{m}\right)v''.$$

$$(24)\qquad v''=\frac{\dfrac{A+m\rho v'}{m(\rho+\rho')}}{\dfrac{\rho}{\rho+\rho'}+\dfrac{b}{m}}\left\{1-e^{-\frac{\frac{\rho}{\rho+\rho'}+\frac{b}{m}}{1+c\frac{\rho}{\rho+\rho'}}}\right\}$$

En négligeant comme précédemment $\frac{\rho}{\rho+\rho'}$, devant $\frac{b}{m}$ et posant $1+c\frac{\rho'}{\rho+\rho'}=d$, il vient :

$$(25)\qquad v''=\left\{\frac{A}{b(\rho+\rho')}+\frac{m}{b}\,\frac{\rho v'}{\rho+\rho'}\right\}\left\{1-e^{-\frac{b}{md}t}\right\}.$$

Si maintenant je multiplie par m, que je pose $kmv''=i''$, $\frac{kmA}{b\rho+\rho'}$, $=I'$, et que dans l'expression $\frac{kmv'\rho}{\rho+\rho'}$ je remplace kmv' par sa valeur $\frac{kmA}{b\rho}$ tirée de l'équation (7), dans laquelle j'ai fait $e^{-\frac{b}{m}t}=0$, il vient d'abord :

$$\frac{kmv'\rho}{\rho+\rho'}=\frac{km}{b}\,\frac{A}{\rho+\rho'}=I',$$

et par suite,

$$(26)\qquad i''=I'\left(1+\frac{m}{b}\right)\left\{1-e^{-\frac{b}{md}t}\right\}.$$

L'intensité moyenne de ce courant variable pendant le temps t' sera :

$$(27)\quad I'_t = I'\left(1+\frac{m}{b}\right)-\frac{md}{b}\left(1+\frac{m}{b}\right)\frac{I'}{t'}\left\{1-e^{-\frac{md}{b}t}\right\},$$

et en supposant également que les interruptions soient assez lentes pour que $e^{-\frac{b}{md}t} = 0$ à la fin du temps t' que dure le contact sur bois, et négligeant $\frac{m}{b}$ devant l'unité,

$$(28)\qquad I'_t = I'\left(1-\frac{md}{bt'}\right)=I'-\frac{md}{b}\,\frac{I'}{t'};$$

dans les mêmes conditions,

$$(29)\qquad I_t = I - \frac{m}{b}\,\frac{I-I'}{t}.$$

Ce qui donne pour l'intensité moyenne de l'effet obtenu à la boussole par la succession de ces courants incomplétement interrompus :

$$(30)\quad I_0 = \frac{I_t t + I'_t t'}{t+t'} = \frac{It+I't'}{t+t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I-I'}{t+t'} - \frac{md}{b}\,\frac{I'}{t+t'},$$

à quoi il faut joindre

$$(31)\qquad i_0 = I\,\frac{t}{t-t'} - \frac{m}{b}\,\frac{I}{t+t'}.$$

Ces deux dernières équations donnent finalement

$$(32)\quad d = 1+\frac{c\rho'}{\rho+\rho'} = \frac{\frac{I'}{I}(I-i_0)+i_0-I_0}{I'} + \frac{b}{m}(t+t'),$$

par première approximation.

Voici maintenant deux des résultats de mes expériences.

ONZIÈME SÉRIE. — *Les bobines sont séparées du noyau de fer doux.*

DIMENSIONS DES DEUX BOBINES.

Hauteur.	10 centim.
Diamètre intérieur.	5 —
Diamètre extérieur.	10 —
Nombre de spires sur chaque bobine. .	714
Nombre total.	1430 en deux boîtes.

$$t + t' = \frac{1''}{253}.$$

$\theta = 19°,4 \qquad \rho' = 21,3 \qquad \rho = 19,4.$

$\mathrm{I} = 353,5$

$\mathrm{I}' = 168,6 \qquad d = 9,8$

$i_0 = 201,5 \qquad c = 16,8$

$\mathrm{I}_0 + 250,9$

Si je transporte cette valeur de d dans l'expression $1 - e^{-\frac{b}{md}t'}$, j'ai pour cette valeur $\frac{30,6}{31,6}$. Le terme $e^{-\frac{b}{m}t}$ n'en reste pas moins négligeable. Mes équations (28) et (29) deviennent donc :

$$\mathrm{I}_t = \mathrm{I} - \frac{m}{b}\,\frac{1}{t}\left(\mathrm{I} - \frac{30,6}{31,6}\,\mathrm{I}'\right),$$

$$\mathrm{I}'_t = \mathrm{I}' - \frac{md}{b}\,\frac{1}{t'}\,\frac{30,6}{31,6}\,\mathrm{I}';$$

d'où je déduis par seconde approximation :

$$d = 1 + \frac{c\rho'}{\rho + \rho'} = 10,1,$$

$$c = 17,3.$$

Une troisième approximation n'altérerait pas d'une manière sensible ces résultats.

La durée du courant dans le circuit ρ est donc devenue dix fois plus grande par le seul fait de l'enroulement du fil en spirale; elle eût été 18,3 fois plus grande si tout le circuit eût été replié de même.

DOUZIÈME SÉRIE.

Un noyau de fer doux en fer à cheval, sans armature, a été introduit dans les deux bobines précédentes :

$$\theta = 19°4' \qquad \rho' = 21,3° \qquad \rho = 38,9 \qquad t + t' = \frac{1}{21,5}.$$

$$I = 364,1$$
$$I' = 235,5 \qquad d = 59,7$$
$$i_0 = 217,3 \qquad e = 166$$
$$I_0 = 295,7$$

Cette fois la durée de l'état variable est devenue 60 fois et eût été 166 fois plus grande, si tout le circuit eût été replié sur du fer doux.

Or, en admettant, pour la vitesse propre de l'électricité, le nombre 340 000 kilomètres par seconde, il suffit, pour expliquer les résultats obtenus par les astronomes de Greenwich, d'admettre que sur la ligne d'Édimbourg la durée de l'état variable a été rendue 28 fois plus grande, et 79 fois plus grande sur la ligne de Bruxelles.

Les résultats de la douzième série peuvent également expliquer la lenteur excessive avec laquelle s'opère la transmission des dépêches dans les câbles sous-marins armés de spirales de fer. La spirale, par sa continuité, est dans des conditions beaucoup plus favorables que le noyau de fer doux sans armature pour recevoir le travail magnétique développé par le courant et pour le lui restituer à la rupture du circuit. Ce n'est nullement là un effet de condensation électrique, comme on l'admet dans la théorie de Ohm; car cette condensation

devrait être moindre sur un fil enroulé d'une bobine à spires serrées que sur le même fil étalé dans l'espace. Cette armure de fer dont on surcharge les câbles en Angleterre offre donc le double inconvénient de rendre la pose très laborieuse et les transmissions impossibles pratiquement.

Cet accroissement dans la durée de l'état variable n'exerce, du reste, aucune influence sur l'état permanent. En effet, lorsque le courant part de zéro dans un circuit replié sur lui-même avec ou sans fer doux, on a pour l'équation différentielle du mouvement :

(33) $$\frac{d\nu}{dt} = \frac{A}{m\rho} - \frac{b}{m}\nu - c\frac{d\nu}{dt}$$

(34) $$(1 + c)\frac{d\nu}{dt} = \frac{A}{m\rho} - \frac{b}{m}\nu \qquad \frac{d\nu}{dt} = \frac{A}{m'\rho} - \frac{b}{m'}\nu;$$

d'où

(35) $$\nu = \frac{A}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m(1+c)}t}\right),$$

(36) $$i = km\nu = \frac{kmA}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m(1+c)}t}\right).$$

(37) $$I = \frac{kmA}{b\rho}.$$

Jusqu'à présent j'ai supposé le circuit ramené à l'unité normale. J'ai fait disparaître ainsi volontairement toute variation de conductibilité, de section et de masse électrique. Tout en supposant encore le circuit homogène, je vais chercher à mettre ces divers termes en évidence.

La masse électrique de l'unité de longueur d'un circuit ramené à l'unité normale peut être considérée comme constante, mais la masse de l'unité de longueur d'un circuit quelconque varie nécessairement avec la nature du conducteur. Cette variation doit être telle cependant que le

rapport $\frac{b}{m}$ reste constant dans les limites d'exactitude de l'expérience. Le moyen le plus simple de satisfaire à cette condition serait de poser $b = b'm$, d'où $\frac{b}{m} = b'$. Pour éviter toute hypothèse, je suivrai, en sens inverse, la marche adoptée pour arriver à l'équation finale de l'état variable du courant.

L'expérience m'apprend que $\frac{b}{m}$ est constant, je le représente par $\mathfrak{E}$. L'expérience enseigne, d'autre part, que la résistance d'un circuit homogène croît comme la longueur du circuit et en raison inverse de sa section; en sorte qu'en désignant par B ce que l'on est convenu d'appeler la force électromotrice, par l la longueur du circuit, par c' la résistance de l'unité de longueur et de section du circuit, on a :

$$I = \frac{Bs}{lc'}.$$

Enfin, mes recherches sur la conductibilité des dissolutions salines, recherches qui feront l'objet du second fascicule de mes Mémoires, me conduisent à considérer c' comme une fonction de la masse électrique; de telle sorte qu'en désignant par μ la masse électrique de l'unité de longueur et de section du conducteur $c' = \frac{c}{\mu}$, c étant un paramètre variable avec la constitution moléculaire du conducteur.

L'équation de l'état variable devient donc :

$$(38) \qquad I = \frac{B\mu s}{lc}\left(1 - e^{-\mathfrak{E}t}\right),$$

et en différenciant :

$$(39) \qquad \frac{di}{dt} = \frac{\mathfrak{E}B\mu s}{lc} - \mathfrak{E}i.$$

D'autre part,

$$i = k\mu s v, \qquad \frac{di}{dt} = k\mu s \frac{dv}{dt},$$

dans lesquelles k est un facteur constant dépendant de l'unité adoptée pour la mesure des intensités du courant i. Il vient dès lors :

$$(10) \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{B\mathit{6}}{klc} - \mathit{6}v,$$

Et comme la masse à mouvoir est μsl, la force motrice est $F = \frac{\mathit{6}B\mu s}{kc}$, et la force résistante $R = \mathit{6}\mu s l v$. $\mathit{6}$ étant constant, la force résistante R est proportionnelle à la quantité de mouvement $\mu s l v$, quel que soit le conducteur, au moins dans les limites où $\mathit{6}$ m'est apparu constant. L'expression de la force motrice est plus compliquée en apparence. Nous voyons d'abord que cette force est proportionnelle à s, ce qui indique que la pression électromotrice est proportionnelle aux surfaces sur lesquelles elle s'exerce, ce qui est le propre des fluides élastiques. $\frac{\mathit{6}B\mu}{kc}$ représente donc la pression sur l'unité de surface. Tous les termes contenus dans cette expression sont confondus en un seul par la manière même dont on évalue généralement la force électro-motrice d'une pile.

La résistance totale développée dans le circuit ayant pour expression $R = \mathit{6}\mu s l v$, le travail résistant total est : $T_r = \mathit{6}\mu s l v^2$. Or, d'après mes unités, ce travail est, en kilogrammètres :

$$(11) \qquad T_r = \mathit{6}\mu s l v^2 = \frac{i^2 l}{11144000000}.$$

La puissance vive renfermée dans tout le circuit aura donc pour expression :

$$(12) \qquad \frac{\mu s l v^2}{2} = \frac{i^2 l}{111440000000000}.$$

C'est à elle qu'est due l'étincelle de rupture.

Le travail résistant développé par seconde dans le circuit est 10 000 fois plus grand que la puissance vive qui y persiste, en sorte que cette puissance vive se renouvelle intégralement 10 000 fois par seconde. J'ai donc pu admettre que pendant la durée des contacts sur bois, lorsque ρ' est enlevé, tout mouvement électrique a eu largement le temps de disparaître dans le circuit ρ.

Dans tout système en équilibre le travail résistant total T_r et le travail moteur T_m doivent être égaux. La force motrice est $F = \frac{\text{б}B\mu\text{б}}{kc}$, le travail moteur sera donc $F_\nu = \frac{\text{б}B\mu_\nu s}{kc}$, d'où nous tirons :

$$(43) \qquad \frac{\text{б}B\mu s_\nu}{kc} = \text{б}\mu s l \nu^2 = \frac{i^2 l}{11144000000}.$$

Pour un courant i d'intensité égale à 1, cette équation devient :

$$(44) \qquad k\mu s_\nu = 1. \qquad \frac{\text{б}B}{k^2 c} = \frac{\text{б}_\nu}{k} = \frac{l}{11144000000}.$$

et pour une quantité de mouvement égale à 1,

$$(45) \qquad \mu s_\nu = 1, \qquad \frac{\text{б}B}{kc} = \text{б}_\nu = \frac{k l_1'}{11144000000}.$$

$\frac{\text{б}B}{k^2 c}$ représente le travail spécifique de la pile, quantité que l'on peut déterminer pour chaque pile, en comparant cette expression avec celle de la pression électromotrice sur chaque unité de surface :

$$\frac{\text{б}B}{k^2 c} \text{ et } \frac{\text{б}B\mu}{kc}.$$

Nous voyons que leur rapport est $\frac{\mu}{k}$. D'après la manière dont on procède généralement pour mesurer les forces

électromotrices ou le travail spécifique des piles, comme on a toujours soin d'exprimer toutes les résistances en fonction d'une résistance normale, $\frac{\mu}{k'}$ reste constant; on peut donc prendre le travail spécifique de la pile comme mesure proportionnelle de sa force électromotrice, ou réciproquement.

Il importe cependant de voir quelle est l'origine de ce rapport et quelles sont les variations qu'il subit.

On est encore loin d'être d'accord sur l'origine de la force électromotrice. L'opinion qui me paraîtrait la plus probable, c'est que la dyssymétrie des surfaces de contact forme le point de départ de cette force ; qu'en vertu de cette dyssymétrie, la vibration calorifique dont chaque corps est animé deviendrait dyssymétrique elle-même, d'où naîtrait le mouvement électrique. Ce mouvement électrique s'arrêterait, rapidement épuisé par les résistances, s'il n'était entretenu par une cause extérieure, chaleur, frottement... ou intérieure, travail moléculaire résultant des actions chimiques qui se produisent dans la pile. Or cette dyssymétrie des surfaces de contact peut être fonction de la masse électrique μ et lui être proportionnelle, tandis que le travail moléculaire spécifique de la pile en serait indépendant par la manière même dont il est évalué. Il est du reste possible d'aborder directement cette question par l'expérience. L'évaluation du travail spécifique peut se faire soit, au moyen de la boussole, soit au moyen du calorimètre. L'évaluation de la pression électromotrice peut s'effectuer, soit au moyen de la méthode d'opposition de M. Regnault, débarrassée des causes d'erreur qu'elle présente, soit au moyen du condensateur par la mesure de la tension électrique qui dans un circuit ouvert fait équilibre à la pression électromotrice. Cette seconde méthode, quoique plus facile à manier peut-être que la première, est cependant sujette aux mêmes causes d'erreur.

Des diverses inconnues i, B, s, l, c, $\mathfrak{E}$, k, μ et ν, les unes sont fournies par les données mêmes de l'expérience. C'est ainsi que pour la pile de Smée et pour mon conducteur normal je trouve :

$$l = 25500 \text{ m. pour } i = 1.$$
$$S = 0^{m},000001$$
$$B = 18796$$
$$c = \frac{1}{1362000}$$
$$\mathfrak{E} = 20000$$

Pour les trois autres, k, μ et ν, je n'ai jusqu'à présent que deux équations qui laissent une indéterminée.

Les nombreuses questions que ce mémoire laisse en suspens seront examinées successivement dans mes mémoires ultérieurs. Je n'ai pas la prétention de les résoudre toutes, mais j'espère que mes longues recherches auront jeté quelque lumière sur la plupart d'entre elles.

FIN.

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

PAR

MARIÉ DAVY

Docteur en médecine, docteur ès sciences,
Ancien professeur à la Faculté des sciences de Montpellier,
Professeur au Lycée Bonaparte de Paris.

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE
1862

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

RÉSUMÉ THÉORIQUE.

Le premier fascicule de mes mémoires renferme, dans ses deux premières parties, le détail des expériences qui m'ont servi à fixer mes unités de courant et de résistance ; dans sa troisième, un exposé sommaire de la théorie mécanique des courants, fait spécialement au point de vue des lois de la pile et de la théorie de Ohm.

Les résultats consignés dans ce troisième mémoire montrent :

1° Que, conformément à ma théorie et contrairement à la théorie de Ohm, la durée de l'état variable d'un courant est sensiblement indépendante de la nature et de la longueur du circuit, tant que cette longueur ne dépasse pas une certaine limite, qui n'est guère atteinte que sur les grandes lignes télégraphiques.

2° Que cette durée se trouve accrue lorsque le courant effectue un travail extérieur, tel que l'aimantation d'un noyau de fer doux ou d'une enveloppe de fil de fer analogue à celle qui garnit les anciens câbles sous-marins. Nous verrons même plus tard que l'on peut déduire de cet accroissement de durée la mesure de la quantité de travail électrique ainsi transmise hors du circuit.

3° Que tandis que la théorie de Ohm dénie à l'électricité une vitesse propre et finie, la théorie mécanique de l'électricité la lui restitue; et, tout en admettant que cette vitesse est voisine de celle de la lumière, elle rend compte des divergences extrêmes que présentent les nombres donnés par les divers physiciens pour expression de la vitesse de l'électricité.

Dans ce fascicule et les suivants je vais reprendre successivement chacun des termes des formules auxquelles je suis arrivé, afin d'en donner l'interprétation théorique et expérimentale la plus complète possible. Je crois utile, pour la commodité du lecteur, de résumer en quelques mots ma théorie.

En supposant que le circuit de la pile en action soit assez court pour que la transmission des pressions électromotrices s'y fît dans un temps négligeable, mon équation différentielle primitive (page 66) a été

$$(1) \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{A}{m\rho} - \frac{b}{m} v,$$

dans laquelle :

v est la vitesse du mouvement électrique au bout d'un temps t compté à partir de la fermeture du circuit;

m, la masse électrique en mouvement dans l'unité de longueur du circuit supposé homogène ;

ρ, la longueur de ce circuit homogène ;

A, la force ou la pression électromotrice totale ;

b, le coefficient des résistances que le courant éprouve de la part de chaque unité de longueur du circuit. Nous verrons bientôt quelle est la nature de ces résistances.

L'intégration de cette différentielle depuis 0 jusqu'à t donne :

$$(2) \qquad v = \frac{A}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right);$$

et comme l'intensité i du courant est proportionnelle à la quantité de mouvement contenu dans l'unité de longueur du circuit, j'ai posé $i = kmv$, en désignant par k un paramètre dépendant de l'unité adoptée pour i. L'équation (2) devient:

$$(3) \qquad i = kmv = \frac{kmA}{b\rho}\left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

Or, en appliquant cette formule à l'état variable du courant dans des conducteurs de platine, cuivre, fer, plomb et sulfate de cuivre en dissolution, dans lesquels m variait dans des limites très étendues, comme nous le verrons plus loin, en même temps que variaient la longueur absolue l et la longueur réduite ρ du conducteur, j'ai obtenu pour $\frac{b}{m}$ des valeurs sensiblement égales entre elles ; et comme d'un autre côté mes expériences montrent que les plus légères influences extérieures auxquelles il est impossible d'échapper complétement peuvent modifier de la manière la plus prononcée cette valeur de $\frac{b}{m}$, je me suis cru en droit de la considérer comme con-

stante, et de poser, $\frac{b}{m} = 6$, ce qui transforme déjà mon équation (2) en la suivante :

$$(1) \qquad v = \frac{A}{6m\rho}(1 - e^{-6t}),$$

dans laquelle $6 = 20000$ en nombre rond.

Je vais maintenant dégager de cette dernière formule les termes qui y sont contenus d'une manière implicite. Pour cela je reprendrai d'abord ma formule différentielle primitive

$$\frac{dv}{dt} = \frac{A}{m\rho} - \frac{b}{m} v = \frac{A}{m\rho} - 6v.$$

Dans cette formule $6v$ n'est que l'accélération due à la résistance que le conducteur normal oppose au mouvement électrique. La résistance r elle-même s'obtient en multipliant l'accélération $6v$ par la masse $m\rho$ mise en mouvement, d'où

$$r = 6m\rho v.$$

Cette résistance est donc proportionnelle à la quantité de mouvement contenue dans le conducteur réduit.

Or, cette résistance n'est, à proprement parler, que la quantité de mouvement électrique transformée par seconde et dans tout le circuit en mouvement calorifique, dans le cas où le courant n'effectue aucun travail extérieur et en réservant le travail intérieur dû aux actions chimiques de la pile. La quantité de puissance vive électrique transformée par seconde en puissance vive calorifique ou chaleur C sera donc :

$$C = 6m\rho v^2;$$

et comme $i = kmv$, d'où $v = \frac{i}{km}$,

$$C = \frac{6m\rho i^2}{k^2 m^2} = \frac{6}{k^2}\,\frac{\rho i^2}{m}.$$

m est la masse électrique de l'unité de longueur du conducteur normal. Si je désigne par μ la masse électrique de l'unité de volume de ce conducteur, $m = \mu s$, d'où finalement :

$$C = \frac{6}{k^2}\,\frac{\rho}{s}\,\frac{i^2}{\mu}.$$

Or, si la théorie est vraie, il est évident que la formule précédente doit s'appliquer indistinctement à tous les conducteurs que l'on peut prendre successivement pour conducteur normal. Nous devons donc trouver dans cette formule l'ensemble des lois qui président au dégagement de chaleur produit dans un conducteur supposé homogène sous l'influence du courant qui le traverse.

J'ai trouvé dans mon troisième mémoire que 6 est indépendant du conducteur ; il en est de même de k. $\frac{6}{k^2}$ est donc constant, dès lors C est proportionnel à la longueur ρ du circuit au carré i^2 de l'intensité du courant, en raison inverse de la section s du circuit. Reste $\frac{1}{\mu}$.

L'expérience ici nous apprend que C varie en raison inverse de la conductibilité spécifique du circuit : nous en conclurons que la conductibilité spécifique d'un conducteur est proportionnelle à sa masse électrique spécifique μ. L'étude expérimentale de cette conclusion théorique fait l'objet de mon quatrième mémoire, le premier de ce second fascicule.

J'arrive au terme $\frac{A}{m\rho}$ de mon équation différentielle primitive. Dans cette expression, A étant la pression électromo-

trice totale qui produit le mouvement électrique dans le circuit de longueur réduite ρ, $\frac{A}{\rho}$ exprime la pression électromotrice active sur chaque unité de longueur du conducteur normal. Or, dans une pile quelconque et quelque complexe que soit son circuit, on peut toujours partager celui-ci en un certain nombre de parties homogènes et de section uniforme. Soient l la longueur absolue d'une de ces parties, ρ' sa longueur réduite, s sa section, et $c = \mu$ sa conductibilité spécifique. La pression électromotrice active sur cette portion du conducteur sera $\frac{A\rho'}{\rho} = A'$, et nous pourrons reprendre sur cette portion considérée à part exactement tout le calcul fait primitivement sur le circuit réduit total. Nous aurons donc :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{A'}{m\rho'} - 6v,$$

$$v = \frac{A'}{6m\rho'}(1 - e^{-6t}).$$

Et comme, d'autre part, $\rho' = \frac{l}{sc}$, $m = \mu s = cs$, et $i = k\mu s v$, il vient :

$$v = \frac{A'}{6l}(1 - e^{-6t}),$$

$$i = \frac{k}{6}\frac{cs}{l}A'(1 - e^{-6t}),$$

et en faisant $t = \infty$:

$$I = \frac{k}{6}\frac{cs}{l}A'.$$

qui comprend toutes les lois de la pile. Cette formule peut encore s'écrire :

$$I = \frac{k}{6}\frac{c}{l} A's,$$

dans laquelle $\frac{K}{6}$ est un coefficient constant dépendant de l'unité de courant adoptée, $\frac{l}{c}$ la longueur d'un conducteur normal de section s qui équivaudrait à la longueur l du conducteur employé, et enfin $A's$ la pression électromotrice sur la surface s, A' étant la pression sur l'unité de surface.

Voyons maintenant quelle est l'origine de cette pression. Dans toute machine en équilibre, il doit y avoir égalité entre le travail moteur total et le travail résistant total, non-seulement dans la machine considérée dans son ensemble, mais encore dans chacune des parties qui la composent.

Les causes de transformation du travail moteur dans une pile en activité peuvent être variées à l'infini suivant l'emploi qu'on fait de la pile. J'examinerai successivement les principales d'entre elles dans les fascicules suivants ; dans celui-ci je me borne à étudier le phénomène dans son ensemble, et par suite je ne veux m'y occuper que du travail moteur et des résistances normales développés dans le circuit lui-même.

Or, le travail moteur T' engendré par seconde a pour expression le produit de la pression électromotrice $A's$ par la vitesse v du mouvement électrique :

$$T' = A'sv ;$$

et comme $i = k\mu sv$,

$$T' = \frac{A'i}{k\mu} = \frac{A'i}{kc} = \frac{i}{k}\frac{A'}{c}.$$

Il est évident, en effet, que la valeur numérique trouvée pour A′, d'après la manière même dont on la calcule, doit dépendre du degré de conductibilité du métal choisi comme conducteur normal, de même que i dépend de k. Or, cette équation peut s'étendre à tout le circuit. Le travail moteur total T a donc pour valeur :

$$T = \frac{i}{k} \frac{A}{c},$$

en désignant par A la pression électromotrice totale ramenée à l'unité de surface.

Ce travail moteur n'est pas créé de toutes pièces; on doit pouvoir en trouver l'origine quelque part: cette origine, c'est le frottement dans les machines électriques, la chaleur dans les piles thermo-électriques, le travail moléculaire dû aux actions chimiques dans les piles ordinaires.

Dans une pile ordinaire dans laquelle il n'y pas d'usure inutile, le travail chimique est évidemment proportionnel à la quantité de matière consommée, et celle-ci proportionnelle à l'intensité i du courant. $\frac{A}{c}$ sera donc proportionnel lui-même à ce que l'on est convenu d'appeler travail spécifique des actions chimiques de la pile, c'est-à-dire au travail chimique dû à la substitution dans une pile de Smee, par exemple, d'un équivalent de zinc à un équivalent d'hydrogène de l'acide employé. C'est ce que l'expérience confirme en effet, ainsi que nous le verrons dans ce fascicule.

Nous aurons à examiner plus tard par quel mécanisme les actions chimiques peuvent rendre disponible une certaine quantité de puissance vive, source du travail moteur; quelle est en kilogrammes la valeur de A pour chaque pile, et par suite la valeur de μ pour un conducteur donné, et la valeur de v correspondante à chaque valeur de i; puis, ultérieure-

ment, quelles sont les lois de la transformation de la puissance vive électrique en travail extérieur au circuit. Je dirai toutefois dès ce moment un mot sur le premier point.

J'admets que dans un milieu de température uniforme tous les éléments contiennent la même quantité de mouvement, en sorte que si m et m' sont les masses de deux de ces éléments, v et v' leur vitesse moyenne, on aura :

$$mv = m'v' = a.$$

Si par l'effet d'une condensation, d'une dissolution ou d'une combinaison chimique, ces deux éléments se réunissent en un seul de masse $m+m'$, la vitesse moyenne u de ce nouvel élément sera, à la même température :

$$(m+m')u = a.$$

La somme des quantités de puissance vive ou de chaleur contenues dans ces éléments sera, dans le premier cas :

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{m'v'^2}{2} = \frac{a^2}{2}\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'}\right);$$

dans le second :

$$\frac{(m+m')u^2}{2} = \frac{a^2}{2}\frac{1}{m+m'};$$

l'excès de la première sur la seconde sera :

$$\frac{a^2}{2}\frac{m^2+mm'+m'^2}{mm'(m+m')},$$

quantité positive.

Cette différence exprime évidemment une quantité correspondante de puissance vive rendue disponible. Je me contenterai pour le moment de ce premier aperçu, cette question devant être traitée dans un autre fascicule. J'aurai cependant à y faire allusion dans le cours de celui-ci.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

De la conductibilité des corps pour l'électricité.

Le nombre et l'importance des travaux effectués dans le but de fixer les rapports des conductibilités des corps pour l'électricité témoignent de l'intérêt qui s'attache à la connaissance de ces rapports.

Priestley est le premier qui ait tenté de déterminer le pouvoir conducteur des métaux pour l'électricité statique, la seule que l'on connût alors. Davy reprit la question à l'aide de l'électricité dynamique, et, malgré l'imperfection de ses méthodes, il parvint à établir ces deux lois fondamentales, que la résistance d'un conducteur métallique varie en *raison directe de sa longueur* et *en raison inverse de sa section.*

Je ne tenterai pas d'aborder ici l'historique des travaux si nombreux qui se sont succédé depuis Davy, et auxquels ont pris part presque tous les électriciens. Je me contenterai de transcrire un tableau emprunté au traité de M. de la Rive, et montrant d'une manière assez nette les affinités qui existent entre les pouvoirs conducteurs d'une même substance pour la chaleur et pour l'électricité. J'insisterai toutefois davantage sur le travail de M. Ed. Becquerel, parce qu'il est le plus

récent et qu'il se rattache plus directement à l'objet de ce mémoire :

	Conductibilités électriques.			*Conductibilités caloriques.*
Métaux.	RIESS.	ED. BECQUEREL.	LENZ.	WIEDEMANN et FRANZ.
Argent	100	100	100	100
Cuivre	66,7	91,5	73,3	73,6
Or............	59,0	64,9	58,5	53,2
Laiton	18,4	»	21,5	23,6
Étain.........	10,0	14,0	22,6	14,5
Fer	12,0	12,4	13,0	11,9
Plomb	7,0	8,3	10,7	8,5
Platine........	10,5	7,9	10,3	6,4
Argentane	5,9	»	»	6,3
Bismuth......	»	9	»	1,8

Les différences énormes qui existent entre les conductibilités électriques trouvées par MM. Riess, Ed. Becquerel et Lenz, ne sauraient être attribuées à des erreurs d'observation; elles tiennent évidemment à des différences d'échantillon des métaux sur lesquels ces physiciens ont opéré. Les résultats obtenus par M. Pouillet dans son grand travail montrent en effet que les conductibilités spécifiques des corps solides sont modifiées par des influences perturbatrices nombreuses, dépendant non-seulement de leur degré de pureté, mais encore de l'état moléculaire où les ont placés les actions mécaniques ou physiques auxquelles ils ont été soumis. Il est difficile de préciser au milieu de ces complications ce qui appartient à la nature propre du métal et ce qui est la conséquence de son état moléculaire. J'ai donc abandonné provisoirement la question des conductibilités des solides, et sur ce point je n'ai rien à ajouter aux recherches de MM. Pouillet, Riess, Ed. Becquerel et Lenz.

Les conditions physiques accessoires disparaissent, au contraire, lorsque l'on opère sur les liquides. Les substances

qui sont solubles dans l'eau sans altération sont assez nombreuses, leur purification est généralement facile ; les comparaisons y sont plus multipliées et plus certaines : c'est à elles que j'ai limité les recherches qui font l'objet de ce mémoire.

M. Ed. Becquerel s'est occupé du même sujet dans un mémoire imprimé dans le tome XVII des *Annales de physique et de chimie* (année 1846, page 267). M. Becquerel y a étudié non les pouvoirs conducteurs, mais les résistances, qui leur sont du reste réciproquement proportionnelles. Il résulte de ses recherches que si l'on représente par r la résistance d'une dissolution saline, et par q la quantité de sel dissous dans l'unité de volume de la dissolution, on a la relation

$$r = A + \frac{B}{q}.$$

A et B étant des constantes qui, pour les dissolutions soumises à l'expérience, auraient les valeurs suivantes :

Sulfate de cuivre.......	$r = 0,0856 + \frac{0,0996}{q}$
Sulfate de zinc.........	$r = 0,412 + \frac{0,583}{q}$
Chlorure de sodium.....	$r = 0,0180 + \frac{0,01399}{q}$
Bichlorure de cuivre.....	$r = 0,0368 + \frac{0,0599}{q}$
Nitrate de cuivre.......	$r = 0,0347 + \frac{0,0766}{q}$

Malheureusement, M. Ed. Becquerel est parti pour chaque sel d'une dissolution généralement saturée, et contenant par

conséquent une quantité de sel très variable d'un sel à l'autre, puis il a étendu cette dissolution au double ou quadruple de son volume. Il en résulte que dans les formules précédentes q n'est rapporté à aucune unité fixe. Les diverses valeurs de B n'ont donc entre elles aucun rapport avec l'influence particulière exercée par chaque sel sur la conductibilité de sa dissolution. C'est cette raison principalement qui m'a fait reprendre la question sur d'autres bases. J'avais toutefois en outre un autre but à atteindre. La théorie mécanique de l'électricité me conduit à cette conclusion que la conductibilité spécifique d'un corps est proportionnelle à la masse μ de l'éther conducteur du mouvement électrique qui est contenu dans l'unité de volume de ce corps. J'ai dû rechercher si l'expérience confirme ou contredit cette conclusion théorique. Ce mémoire sera donc divisé en deux parties bien distinctes. Dans la première, j'examinerai les rapports qui existent entre les conductibilités des dissolutions d'un même sel et les proportions de ce sel qui y sont contenues. Dans la seconde, je déterminerai les coefficients de conductibilité relatifs aux divers sels.

PREMIÈRE PARTIE.

DES RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE LA CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE D'UN CORPS ET LA MASSE ÉLECTRIQUE DE L'UNITÉ DE VOLUME DE CE CORPS.

Nous ne pouvons évidemment pas mesurer d'une manière directe la masse électrique d'un conducteur, c'est-à-dire la masse de l'éther intra-particulaire qui dans ce corps sert d'organe de transmission au mouvement électrique. Mais les expériences de M. Fizeau sur l'influence exercée par le mouvement d'un corps sur la vitesse de la lumière qui s'y propage, ont montré que les atmosphères éthérées qui enve-

loppent chaque élément matériel d'un corps, suivent ces éléments dans leurs divers déplacements, et forment une partie intégrante de ces éléments. Si le même fait se reproduit; comme cela est probable, dans les dissolutions; si dans une dissolution saline chaque élément du sel apporte intégralement son atmosphère éthérée, la masse de l'éther total contenu dans la dissolution sera égale à la masse éthérée de l'eau augmentée d'une quantité proportionnelle au poids du sel dissous. En formant diverses dissolutions d'un même sel, nous aurons donc des conducteurs dont les masses éthérées seront liées entre elles par une relation simple, et nous n'aurons qu'à voir si leurs conductibilités sont soumises à la même loi.

Pour assurer mon point de départ, j'ai eu recours à la mesure des indices de réfraction.

Voici une des séries d'expériences que j'ai exécutées dans ce but.

I.

DISSOLUTIONS CONTENANT CHACUNE UN GRAMME D'EAU, Y COMPRIS L'EAU DU SEL.

	Poids de l'eau ajoutée.	Poids du sel hydraté.	Poids du sel anhydre.
Nos 1......	0,99000	0,02767	0,01767
2......	0,98750	0,03458	0,02208
3......	0,98334	0,04611	0,02944
4......	0,97502	0,06914	0,04417
5......	0,96859	0,08690	0,05490
6......	0,95009	0,13833	0,08833
7......	0,93334	0,18444	0,11778
8......	0,91665	0,23060	0,14725
9......	0,90000	0,27666	0,17667

Les densités de ces diverses dissolutions ont été prises à

la température commune de 24°. Elles sont inscrites dans le tableau suivant :

II.

DENSITÉS.

Dissolutions.	Somme des poids ou densité calculée.	Densités observées.	Différences.	Rapports.
Nos 1....	1,0177	1,0182	—0,0005	0,9995
2....	1,0221	1,0224	—0,0003	0,9997
3....	1,0294	1,0292	+0,0002	1,0002
4....	1,0442	1,0439	+0,0003	1,0003
5....	1,0549	1,0545	+0,0004	1,0004
6....	1,0883	1,0858	+0,0025	1,0021
7....	1,1178	1,1134	+0,0043	1,0040
8....	1,1472	1,1398	+0,0074	1,0065
9....	1,1767	1,1594	+0,0173	1,0149

Pour mesurer les indices de réfraction avec tout le degré de précision que ce genre de recherches comporte, il faudrait opérer sur de la lumière solaire, ou mieux encore sur un spectre à raies brillantes, comme ceux de MM. Kirchhoff et Bunsen. N'ayant pas à ma disposition d'appareil convenable, j'ai dû opérer sur un spectre à lumière continue, en pointant la lunette d'un théodolite de Brunner, appartenant au Lycée, sur le jaune d'autant plus mal défini que la dissolution contenue dans le prisme à liquide était plus fortement colorée en bleu. Malgré cette évidente imperfection du procédé employé, les résultats que j'ai obtenus résolvent d'une manière suffisamment nette la question que je m'étais posée. Il y aurait là sans doute le sujet d'un travail important à effectuer, mais que je ne pouvais aborder ici que secondairement. Une correction toutefois devait être apportée à mes résultats avant de les comparer entre eux.

On admet généralement que l'indice de réfraction d'un

corps croît proportionnellement à la racine carrée du rapport $\frac{\delta}{e}$ de la densité à l'élasticité de l'éther du corps, ou à la racine carrée de la densité δ, si l'on admet que l'élasticité e reste la même dans tout l'espace. En désignant donc par i l'indice de réfraction, et par A une constante, nous aurons $i^2 = A\delta$; et si nous admettons que dans une dissolution saline il y ait simple superposition des atmosphères de l'eau et du sel, nous aurons

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 p,$$

en désignant par δ_1 la densité de l'éther de l'eau et par δ_2 la masse éthérée de l'unité de poids du sel dissous; d'où

$$i^2 = A\delta_1 + A\delta_2 p.$$

Cette dernière formule, toutefois, n'est vraie qu'autant que l'on peut admettre que la dissolution de p dans 1 gramme d'eau occupe 1 centimètre cube, comme l'eau elle-même, auquel cas la dissolution aurait une densité égale à $1 + p$, ce que j'ai appelé densité calculée. La densité vraie est généralement moindre, et l'indice observé s'en trouve diminué d'une quantité correspondante. La vraie formule serait donc

$$i^2 = (A\delta_1 + A\delta_2 p)\,\frac{d}{d'},$$

ou bien

$$i^2\,\frac{d'}{d} = A\delta_1 + A\delta_2 p,$$

dans laquelle je désigne par i l'indice observé, par d la densité observée, et par d' la densité calculée.

En adoptant cette correction, voici à quels résultats je suis conduit.

III.

INDICES DE RÉFRACTION.

Dissolutions.	Indices observés.	Carrés corrigés des indices.	Résultats calculés de la formule A.	Différences.
Nos 1.....	1,3397	1,7938	1,7938	0,0000
2.....	1,3404	1,7961	1,7961	0,0000
3.....	1,3416	1,8002	1,8000	— 0,0002
4.....	1,3442	1,8077	1,8077	0,0000
5.....	1,3461	1,8135	1,8134	— 0,0001
6.....	1,3517	1,8309	1,8311	+ 0,0002
7.....	1,3563	1,8469	1,8468	— 0,0001
8.....	1,3608	1,8637	1,8623	— 0,0014
9.....	1,3643	1,8893	1,8780	— 0,0113

$$\text{Formule A :} \quad i^2 \frac{d'}{d} = C = 1{,}7844 + 0{,}52947\, p$$

En comparant les résultats fournis par la formule A avec les produits $i^2 \frac{d'}{d}$ contenus dans la troisième colonne du tableau, on voit que l'accord est complet pour les sept premières lignes ; il cesse dans les deux autres, et l'écart est très marqué dans la dernière. Remarquons cependant que cet écart est exagéré par le calcul même. La comparaison doit se faire non entre les nombres 1,8893 et 1,8780, mais entre leurs racines carrées 1,3745 et 1,3707, dont la différence est 0,0038. Remarquons d'autre part que les dernières dissolutions, étant presque saturées, se trouvaient très fortement colorées, et que le spectre qu'elles fournissaient s'arrêtait presque au jaune verdâtre, en sorte que l'expérience a réellement dû fournir des résultats trop forts. Je crois donc pouvoir considérer mon point de départ comme suffisamment établi ; et, sans citer d'autres séries analogues condui-

sant aux mêmes conséquences, j'aborde la question des conductibilités.

L'évaluation des conductibilités de mes neuf dissolutions salines a été faite par la méthode différentielle de M. Becquerel, modifiée cependant de la manière suivante. L'équivalence de la résistance de la dissolution était obtenue par M. Becquerel au moyen du rhéostat Wheatstone; or il est impossible de fixer d'une manière précise la température que prend le fil conducteur de cet appareil sous l'influence du courant qui le traverse, et comme la résistance de ce fil monte avec sa température, il en résulte une cause d'incertitude dans l'évaluation des résistances. J'ai donc ajouté à mon rhéostat une série de fils de platine de longueurs graduées, renfermés chacun dans un tube plein d'eau, dont un thermomètre indiquait la température et pouvant isolément être introduits dans le circuit. Le rhéostat ne fournissait que le complément nécessité par la faible différence qui existait entre les résistances de deux fils successifs. L'erreur ainsi se trouvait sinon annulée complétement, du moins considérablement réduite.

Les résultats que j'ai obtenus par cette méthode sont renfermés dans le tableau suivant : ici c'est la conductibilité elle-même qui est proportionnelle à la masse; c'est donc cette conductibilité que j'ai multipliée par le rapport $\frac{d'}{d}$, ce qui m'a donné les nombres de la troisième colonne.

IV.

CONDUCTIBILITÉS.

Dissolutions.	Conductibilités en millionièmes. Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
Nos 1..........	0,92	0,92	1,05	+ 0,13
2..........	1,15	1,15	1,17	+ 0,02
3..........	1,34	1,34	1,36	+ 0,02
4..........	1,80	1,80	1,77	— 0,03
5..........	2,08	2,08	2,07	— 0,01
6..........	3,01	3,01	2,95	— 0,06
7..........	3,66	3,67	3,72	+ 0,05
8..........	4,16	4,19	4,46	+ 0,27
9..........	4,55	4,62	5,01	+ 0,39

Formule B : $C = 0{,}00000054 + 0{,}0000280\, p$.

On ne peut pas espérer apporter dans l'évaluation des conductibilités le degré de précision que comporte la mesure des indices de réfraction ; les résultats précédents ne m'ont cependant pas satisfait.

Tous les résultats de la deuxième colonne ont été obtenus à une température à peu près constante ; cependant, quand on considère la grandeur du coefficient d'accroissement de conductibilité des dissolutions salines pour une variation de température de 1°, on comprend qu'il faut que la température de toutes les dissolutions soit rigoureusement la même, ou que l'on corrige les résultats obtenus de la variation de température. Il peut résulter de ce premier chef des écarts de 3 à 4 centièmes dans la valeur des conductibilités observées ; mais il est une autre cause d'erreur plus difficile à éviter entièrement, même dans le procédé de M. Becquerel, et qui provient des résistances au passage.

Dans ce procédé, on partage le courant d'une pile entre deux circuits comprenant chacun l'un des fils d'un galvanomètre différentiel et une colonne de la dissolution sur laquelle on opère.

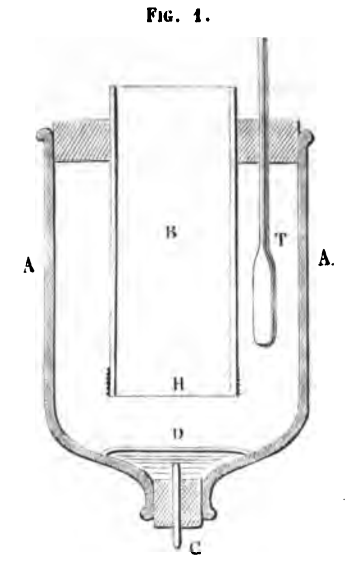
L'une de ces colonnes est réglée une première fois, et ne change plus pendant la durée de l'expérience; l'autre, au contraire, à laquelle fait suite le rhéostat, éprouve des variations dans sa longueur que l'on compense par des variations inverses dans la longueur du fil du rhéostat. Il semble donc qu'on se soit mis complétement à l'abri de l'influence des résistances au passage. Mais quand on considère combien la valeur de ces résistances, même pour le cuivre plongeant dans sa dissolution, est mobile avec l'intensité du courant, avec l'état variable des surfaces des électrodes, avec le degré d'aération des liqueurs, on comprend qu'il doive régner encore une grande incertitude dans les résultats; qu'une erreur de 3 ou 4 centièmes est encore fort possible, et que ces deux causes d'erreur pourraient à la rigueur suffire pour expliquer les écarts présentés par le tableau IV, si leur régularité n'excluait pas cette interprétation. La méthode différentielle d'ailleurs n'est applicable qu'aux dissolutions de facile électrolyse, comme les sels de cuivre et de zinc. Pour les sels alcalins, la résistance au passage est si considérable et les erreurs qui en découlent si grandes, qu'on ne peut plus compter sur rien.

J'ai donc changé le procédé opératoire; voici celui auquel je me suis arrêté.

Une cloche à tubulure A (fig. 1) a été fermée à sa tubulure par un bouchon verni à la cire à cacheter et traversé par un fil de platine C. Cette cloche est posée sur un godet plein de mercure dans lequel plongent le fil de platine et l'un des bouts du circuit; elle contient en outre un amalgame de zinc distillé qui recouvre l'extrémité supérieure du fil de

platine, et enfin la dissolution alcaline sur laquelle je veux opérer.

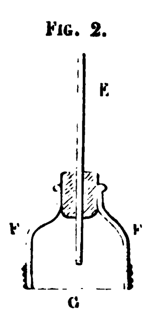
Fig. 1.



Au milieu de la cloche est suspendu verticalement un tube de verre bien cylindrique, B, fermé inférieurement par un morceau de baudruche à ballon, H, qui ne permet aux dissolutions de se mélanger qu'avec une extrême lenteur. Dans ce tube je verse la même dissolution que dans la cloche, la baudruche ne servant qu'à empêcher les traces de sel de zinc qui se forment pendant l'expérience de passer dans l'intérieur du tube. Cependant lorsque la dissolution sur laquelle je veux opérer ne supporte pas le contact de l'amalgame de zinc, je la remplace dans la cloche par une dissolution à même acide et dont la conductibilité soit le plus près possible de la conductibilité cherchée. C'est là une condition défavorable, mais dont j'apprécierai plus loin l'influence. Un thermomètre très sensible est placé verticalement dans la cloche, à côté du tube.

Dans ce premier tube, qui reste fixe, s'en meut un second, F (fig. 2), par le moyen d'une crémaillère. Ce dernier a été formé par la partie supérieure d'un petit flacon coupé à la moitié de sa hauteur. Il est fermé à son extrémité inférieure par un morceau de baudruche à ballon, G, serré par un fil sur son bord, et par son col il est mastiqué sur un gros fil de cuivre E, verni avec soin sur toute sa partie située au-dessus

Fig. 2.



du flacon mobile. C'est par ce fil de cuivre que le flacon est suspendu verticalement à la crémaillère. Ce flacon enfin est rempli par une dissolution de sulfate de cuivre quand j'opère sur les sulfates, de nitrate de cuivre quand j'opère sur les nitrates, etc. Quand l'appareil est en repos pendant quelque temps, un peu de la dissolution du sel de cuivre passe dans le tube fixe, qui prend une légère teinte bleue, surtout avec les nitrates; mais quand le courant passe, l'effet est beaucoup moins prononcé, parce que le courant a pour tendance très marquée de porter les dissolutions qu'il traverse dans le sens de sa propagation, et par conséquent du tube fixe au tube mobile. J'examinerai plus loin l'influence de cette cause d'erreur qui est réelle, quoique faible, lorsque j'opère sur des sels alcalins dont l'acide forme un sel insoluble avec le cuivre.

J'ai donc constitué avec mes dissolutions une véritable pile

Daniell dont la constance n'est pas parfaite, mais est cependant suffisante.

L'opération est conduite de la manière suivante :

Le vase mobile F étant à son point le plus bas, auquel cas les deux baudruches sont à 2 centimètres environ l'une de l'autre, et le circuit étant ouvert, je prends le zéro de ma boussole. Je ferme le circuit, dans lequel est compris une de mes résistances en platine *r*, et je mesure l'intensité *i* du courant; je note en même temps la température *t* de cette résistance. Une minute après la fermeture du circuit, j'enlève *r*, et je mesure l'intensité *i'* du courant. Je soulève le tube mobile à son point le plus haut; j'obtiens une troisième intensité *i''* du courant, et je note la température θ de la dissolution. J'interromps le circuit, je reprends le zéro, et je recommence la même série d'expériences en sens inverse, en laissant toujours écouler une minute entre deux déterminations successives. Les expériences ont toujours été croisées comme je viens de l'indiquer, mais j'ai quelquefois changé l'ordre dans lequel se suivaient les expériences. Lorsque la boussole était tranquille, je négligeais aussi quelquefois de reprendre le zéro au milieu de la série. Chaque série complète dure environ un quart-d'heure; à chaque série je renouvelle la dissolution préparée à l'avance. Le détail de toutes mes expériences donnerait à ce mémoire une longueur démesurée; j'en indiquerai donc quelques-unes seulement, afin de bien faire comprendre la méthode. Les résultats bruts et les calculs auxquels ils ont donné lieu sont déposés dans les archives de l'Institut, où ils pourront être consultés par tous les physiciens qui en auraient le désir.

Dans les tableaux qui suivent, ∞ correspond à l'interruption du circuit; *r* est la résistance en platine; *l*, la résistance de la colonne de la dissolution introduite dans le circuit par l'élévation du tube mobile; ρ, la résistance du reste du circuit.

Je ne ramène les intensités de courant et les résistances à leurs unités normales qu'à mesure des besoins, pour éviter des calculs inutiles. Par la même raison, la valeur de A obtenue pour la force électromotrice a besoin d'être multipliée par un facteur constant pour être ramenée à l'unité correspondante; cette réduction étant sans influence sur le résultat cherché, je la néglige.

V.

SULFATE DE POTASSE.

Eau, 100 grammes; sulfate anhydre, $4^{gr},6750$.
Densité calculée............. 1,04675
Densité observée à 10°....... 1,03683
Rapport des deux densités.............. 1,00957.

∞	250,8	
$\rho+r$	159,9	$t=9°,7$
ρ	110,9	
$\rho+l$	164,7	$\theta=9°,81$
ρ	112,7	
$\rho+r$	161,9	$t=9°,7$
∞	250,9	

De cette série je déduis :

$$i = 89,95$$
$$i' = 139,05$$
$$i'' = 86,15$$

D'autre part, j'ai

$$i=\frac{A}{\rho+r}, \quad i'=\frac{A}{\rho}, \quad i''=\frac{A}{\rho+l},$$

et en supposant, pour la simplicité des calculs, $r = 100$, il vient :

$$\rho = 181,97$$
$$A = 25304 \qquad l = 111,73$$
$$\rho + l = 293,7$$

Une seconde expérience, faite avec la même dissolution une demi-heure après la première, m'a donné les résultats suivants :

VI.

SULFATE DE POTASSE (même dissolution).

∞	251,0	
$\rho+r$	162,0	$t=9°,9$
ρ	113,9	
$\rho+l$	166,1	$\theta=9°,75$
ρ	114,7	
$\rho+r$	163	$t=9°,0.$
∞	251,0	

$$i = 88,5$$
$$i' = 136,7$$
$$i'' = 84,9$$

Ces valeurs me donnent :

$$\rho = 183,59$$
$$A = 25097 \qquad l = 112,01$$
$$\rho + l = 295,60$$

Ces deux valeurs de l diffèrent peu l'une de l'autre ; mais elles doivent subir une double correction, provenant des changements de température éprouvés par r et par l. Si je fais égale à 100 la résistance de r à 0, cette résistance à 9°,7 et à 9°,9 devient :

A 9°,7, 102,415. A 9°.9, 102,465.

Les deux valeurs de l doivent être accrues dans la même proportion. Ce qui donne d'abord :

$$l = 114,43, \qquad l = 114,77.$$

Le coefficient d'accroissement de conductibilité ou de

diminution de résistance étant de 0,035 par degré, si nous ramenons les deux résistances ci-dessus à ce qu'elles eussent été à 10°, il vient finalement :

$$l = 113,68, \qquad l = 113,77.$$

La résistance de la dissolution n'a donc varié dans cet intervalle de temps que de 0,001. Les variations de température de r, et surtout de l, auraient une importance beaucoup plus grande. Toutes les dissolutions salines ne comportent pas toutefois un aussi grand degré de précision ; il oscille généralement entre quelques millièmes.

Les nombres 113,68 et 113,77, trouvés pour la résistance de la dissolution de sulfate de potasse, ne sont rattachés à aucune unité fixe. En passant de ces nombres aux conductibilités, j'ai voulu exprimer celles-ci en fonction d'une unité constante, celle du mercure distillé à zéro. J'ai donc déterminé de la manière suivante le facteur de la transformation.

Le pignon de la crémaillère qui servait à faire croître ou diminuer la longueur de la colonne liquide, portait une tête graduée qui me permettait de lui faire subir à chaque mouvement trois révolutions exactes, afin d'éliminer l'influence des défauts de construction de l'appareil. La course constante a été mesurée au cathétomètre et trouvée égale à $0^m,0480$.

Le flacon mobile étant au bas de sa course, j'ai marqué sur le tube la position qu'y occupait la baudruche de ce flacon ; puis j'ai enlevé le flacon, j'ai versé de l'eau distillée un peu au-dessous du repère ; j'ai pris le niveau de l'eau au cathétomètre; j'ai versé ensuite 20 grammes d'eau distillée, et j'ai pris de nouveau le niveau de l'eau. La différence des hauteurs a été de $0^m,06290$. La section du tube était donc de 477 millimètres carrés.

Une colonne de mercure d'une hauteur égale à la course du flacon et d'une section égale à celle du tube équivaudrait donc à 0,0001044 de mon unité normale. D'un autre côté, la résistance additionnelle r dont je fais habituellement usage équivaut à 28,596 $(1 + 0{,}06249\, t)$ de mon unité normale ; et comme pour simplifier les calculs, je l'ai fait égale à 100, la valeur l obtenue doit être multipliée par

$$\frac{28{,}596\,(1+0{,}00249\,t)}{100},$$

et, par conséquent, la conductibilité spécifique de la dissolution rapportée à celle du mercure est

$$C = \frac{0{,}0001044 \times 100}{l \times 28{,}596\,(1+0{,}00249\,t)} = 0{,}0003651\,\frac{1}{l(1+0{,}00249\,t)}.$$

C'est à l'aide de cette méthode qu'ont été prises toutes les mesures qui suivent. Ce travail a été effectué pendant l'hiver, la température de mon laboratoire oscillant autour de 10°. J'ai donc mesuré la conductibilité de chaque dissolution à une température aussi voisine que possible de 10°. Mais comme ce n'est qu'exceptionnellement que j'ai pu atteindre juste cette température, j'ai opéré également à une température ou plus basse ou plus haute, suivant les cas, afin d'évaluer le coefficient d'accroissement de conductibilité pour une élévation de température de 1°, et ramener ensuite toutes les observations à 10°. La mesure de ces coefficients a été faite dans un simple but de correction. Si j'avais voulu les mesurer pour eux-mêmes, j'aurais fait varier la température dans des limites beaucoup plus larges, et recherché si la variation de conductibilité est bien proportionnelle à la variation de température. Voici d'abord les résultats que j'ai obtenus avec le sulfate de cuivre.

VII.

SULFATE DE CUIVRE ET EAU DISTILLÉE.

Dissolutions.	Poids du sel anhydre dans 1 gramme d'eau.	Densités. Calculées.	Densités. Observées.	Rapports.
Nos 1....	0,00384	1,00384	1,0046	0,9992
2....	0,00980	1,00980	1,0100	0,9998
3....	0,01950	1,01950	1,0196	0,9999
4....	0,03858	1,03858	1,0385	1,0002
5....	0,07551	1,07551	1,0727	1,0026
6....	0,13648	1,13648	1,1324	1,0040

VIII.

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

Dissolutions.	Conductibilités observées et corrigées.	Conductibilités calculées. Formule A.	Différences.
Nos 1........	0,248	0,322	+0,074
2........	0,457	0,466	+0,009
3........	0,700	0,700	»
4........	1,160	1,160	»
5........	1,842	2,050	+0,208
6........	2,452	3,519	+1,067

Formule A : $C = 0,00000023 + 0,0000241\,p.$

$\delta = 0,045.$

Le tableau IV m'avait conduit pour le même sel à la formule :

$$C = 0,00000054 + 0,0000280\,p.$$

la température étant de 24° au lieu de 10°. La comparaison de ces deux formules montre que c'est sur l'eau que l'élé-

vation de température exerce l'influence la plus marquée.

Si nous revenons au tableau VIII, nous voyons que les écarts entre les résultats du calcul et de l'expérience sont trop marqués et trop réguliers pour qu'on n'en recherche pas la cause.

Or, les atmosphères éthérées qui enveloppent chaque élément matériel ne sauraient être considérées comme ayant une densité constante dans toute leur étendue. Cette densité doit nécessairement aller en décroissant du centre de l'élément jusqu'au milieu de l'intervalle qui sépare deux éléments voisins, points où la répulsion due à la condensation de l'éther fait équilibre aux pressions dues aux attractions des éléments matériels. Un corps peut donc être considéré comme formé par une masse continue d'éther de densité à peu près constante au milieu de laquelle sont régulièrement distribués des espèces d'îlots à densité plus grande. La vibration lumineuse se transmet difficilement dans un milieu éthéré de densité périodiquement variable. La lumière qui traverse un corps transparent doit donc s'y propager, surtout par l'intermédiaire de la portion de l'éther qui y forme un milieu de densité sensiblement constante ; sa vitesse, et par suite l'indice de réfraction du corps, doit dépendre de la densité de cette portion de l'éther, et non de son étendue, qui n'exerce d'influence que sur le degré de transparence du corps. Pour le mouvement électrique il n'en est plus ainsi. La conductibilité spécifique d'un corps dépend, non de la densité, mais de la masse de l'éther conducteur, c'est-à-dire du produit de la densité de cet éther par le volume qu'il occupe dans le corps. Or, si en augmentant la proportion du sel dissous, on augmente dans le même rapport la densité de l'éther conducteur, de l'autre on diminue son volume d'une quantité croissant avec le nombre d'éléments salins, et par suite avec le poids de ce sel. En admettant qu'il y ait proportionnalité

entre ces deux éléments, la formule des conductibilités devient

$$C = A + Bp(1 - ep)$$

$$C = A + Bp - Dp^2 \text{ (1)}$$

L'application de cette formule conduit aux résultats suivants.

IX.

MÊMES DISSOLUTIONS QUE DANS LE TABLEAU VIII.

Dissolutions.	Conductibilités observées et calculées.	Conductibilités calculées. Formule B.	Différences.
Nos 1...........	0,248	0,289	+ 0,041
2...........	0,457	0,452	— 0,005
3...........	0,700	0,705	+ 0,005
4...........	1,160	1,155	— 0,005
5...........	1,842	1,853	+ 0,011
6...........	2,452	2,446	— 0.006

Formule B : $C = 0,00000018 + 0,0000287\,p - 0,0000885\,p^2$.

Il n'y a réellement qu'un écart un peu marqué, le premier, présenté par une dissolution contenant moins de 4 millièmes de son poids de sel et dont la conductibilité est extrêmement faible. Le nombre des termes compris dans ce tableau est peu élevé ; mais la proportion de sel y a varié de 1 à 35 et a presque atteint le point de saturation. L'irrégularité des écarts, alternativement positifs et négatifs, me dispensait de multiplier les termes intermédiaires. Remarquons

(1) Cette correction est en réalité un peu trop forte. A mesure que la quantité de sel dissous augmente, la densité de l'éther conducteur augmente, et l'étendue de chacun des noyaux inertes qui entoure chaque élément salin diminue. Je signale ce fait sans pouvoir en indiquer la loi. Je m'arrête donc à la formule approchée qui précède.

de plus que l'influence du terme négatif ne devient appréciable que lorsque la proportion du sel dissous dépasse une certaine limite ; mais au delà de cette limite, le terme négatif acquiert une importance de plus en plus grande, et pour une certaine valeur de p, C passe par un maximum. Pour le sulfate de cuivre à 10°, nous avons :

$$\frac{dc}{dp} = 0{,}0000287 - 0{,}000177\,p = 0,$$

d'où $p = 0{,}162.$

Or, à cette température, l'eau ne dissout que 0,25 de son poids de sulfate de cuivre cristallisé, ou 0,159 de sulfate anhydre. On ne peut donc constater l'existence du maximum de conductibilité dans les dissolutions de sulfate de cuivre ; mais ce maximum a été reconnu par MM. de la Rive, Matteucci et Ed. Becquerel, dans les dissolutions de sels ou d'acides très solubles dans l'eau.

Voici ce que me donne l'acide sulfurique monohydraté :

X.

ACIDE SULFURIQUE SO^4H ET EAU DISTILLÉE.

	Poids du sel dissous.	Densités calculées.	Densités observées.	Rapports.
Nos 1.	0,01481	1,01481	1,00969	1,00507
2.	0.02967	1,02967	1,01913	1,01034
3.	0,04326	1,04326	1,02759	1,01525
4.	0,07198	1,07198	1,04439	1,02540

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

	Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
Nos 1.	5,28	5,30	5,30	0,00
2.	9,83	9,93	9,93	0,00
3.	13,70	13,91	14,03	+ 0,12
4.	21,90	22,37	22,27	— 0,10

Formule C : $C = 0{,}00000054 + 0{,}000327\,p - 0{,}000350\,p^2.$

Cette dernière formule donne pour la valeur de p correspondant au maximum de conductibilité :

$$p = 0,47$$

nombre très rapproché de celui auquel est arrivé M. Matteucci, mais trop faible, parce que la formule à trois termes est encore incomplète et qu'elle donne un décroissement trop rapide, comme je l'ai indiqué plus haut.

La suppression du terme $- Dp^2$ conduirait aux résultats suivants :

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

	Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
Nos 1.....	5,28	5,30	5,30	0,00
2.....	9,83	9,93	9,93	0,00
3.....	13,70	13,91	14,16	+0,25
4.....	21,90	22,37	23,09	+0,72

Formule : $C = 0,00000068 = 0,0003116\, p.$

Cette dernière formule est évidemment incomplète ; cependant elle représente encore d'une manière assez approchée les résultats de l'expérience tant que p ne dépasse pas quelques centièmes.

DEUXIÈME PARTIE.

DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE DES DIVERS SELS.

Parmi les substances salines que je vais passer en revue dans ce mémoire, il en est un certain nombre dont la solubilité est très faible. Le terme négatif ne se faisant sentir d'une manière bien marquée que lorsque la proportion du sel dissous est un peu grande, il en résulte que dans un grand nombre de cas, une erreur d'observation de l'ordre même de celles

que le procédé d'observation comporte, aurait pu faire varier du simple au double le terme négatif, et apporter une erreur très notable dans le terme positif en p. J'ai donc préféré m'en tenir pour chaque sel à un petit nombre de dissolutions très peu chargées de matière saline, afin de pouvoir négliger le terme en p^2 et apporter tous mes soins à l'évaluation des conductibilités de ce petit nombre de dissolutions. La formule ainsi réduite aux deux termes

$$C = A + Bp$$

est certainement inexacte. Mais l'erreur porte surtout sur A ; elle est au contraire faible sur B, et les valeurs de B ainsi obtenues pour les divers sels sont plus exactement comparables entre elles que si je m'étais étendu entre des limites plus larges, mais variables d'un sel à l'autre.

Je ne reviendrai pas sur la méthode déjà décrite dans la première partie de ce mémoire. J'arrive immédiatement aux résultats obtenus.

SULFATES SO^4M.

Sulfate d'hydrogène...	$C = 0{,}00000068 + 0{,}0003116p$	$\delta = 0{,}020$
— d'hydrog. et potass.	$C = ...48 + ...1252p$	$\delta = 0{,}020$
— d'ammonium.....	$C = ...30 + ...757p$	$\delta = 0{,}030$
— de potassium	$C = ...29 + ...612p$	$\delta = 0{,}040$
— de sodium	$C = ...19 + ...640p$	$\delta = 0{,}040$
— de magnésium....	$C = ...14 + ...419p$	$\delta = 0{,}050$
— de zinc.........	$C = ...18 + ...272p$	$\delta = 0{,}035$
— de fer..........	$C = ...20 + ...262p$	$\delta = 0{,}030$
— de manganèse....	$C = ...25 + ...250p$	$\delta = 0{,}035$
— de cuivre	$C = ...24 + ...241p$	$\delta = 0{,}045$
— de cadmium.....	$C = ...17 + ...210p$	?

CHLORURES ClM.

Chlorure d'hydrogène.	C=0,00000090+0,0004959*p*	δ=0,015
— d'ammonium.....	C=........44+.....1376*p*	δ=0,025
— de potassium....	C=........21+.....1044*p*	δ=0,030
— de sodium.......	C= ....26+.....1035*p*	δ=0,030
— de magnésium...	C=........34+......938*p*	δ=0,035
— de calcium......	C=........00+......824*p*	δ=0,640
— de strontium.....	C=........29+......710*p*	δ=0,045
— de baryum......	C=........24+......560*p*	δ=0,045
— de zinc.........	C=........00+......773*p*	δ=0,030
— de ferrosum	C=........28+......799*p*	δ=0,015
— de ferricum......	C=........42+......855*p*	δ=0,022
— de cuivre	C=........36+......592*p*	»
— de mercure......	C=........02+......006*p*	»

NITRATES AzO^6M.

Nitrate d'hydrogène..	C=0,00000166+0,0003077*p*	δ=0,020
— d'ammonium.....	C=........39+......983*p*	δ=0,030
— de potassium.....	C=........22+......747*p*	δ=0,035
— de sodium.......	C=........32+......573*p*	δ=0,030
— de strontium.....	C=........17+......383*p*	δ=0,032
— de baryum......	C=........32+......355*p*	δ=0,020
— de plomb.......	C=........27+......258*p*	δ=0,055
— d'argent........	C=........30+......329*p*	δ=0,025

SELS DE POTASSE.

Chlorure...........	C=0,00000021+0,0001049*p*	δ=0,030
Cyanure...........	C=........00+.....1043*p*	δ=0,010
Bromure...........	C=........00+......734*p*	δ=0,015
Iodure	C=........15+......525*p*	δ=0,035
Chlorate...........	C=........14+......573*p*	δ=0,045
Bromate	C=........14+......302*p*	δ=0,050
Iodate.............	C=........20+......237*p*	δ=0,050

Sulfate............	C=0,00000029+0,0000612p	δ=0,040
Sulfite.............	C=........37+......620p	δ=0,020
Hyposulfate S^2O^5KO..	C=........44+......470p	δ=0,053
Hyposulfate S^3O^5KO..	C=........22+......490p	»
Azotate............	C=........22+......747p	δ=0,035
Phosphate tribasique..	C=........00+......655p	δ=0,040
Arséniate..........	C=........11+......300p	»
Oxalate............	C=........21+......721p	δ=0,020
Acétate............	C=........55+......410p	δ=0,012
Citrate............	C=........26+......381p	δ=0,030

Les divers résultats consignés dans ce mémoire nous conduisent aux considérations suivantes :

La formule des indices de réfraction des dissolutions de sulfate de cuivre est

$$i^2 \frac{d'}{d} = 1,7844 + 0,52947\,p.$$

Si, au lieu de prendre comme variable le poids p du sel dissous dans un gramme d'eau, je prends le nombre n d'équivalents du sel occupant dans la dissolution un volume égal à celui qu'occupe un équivalent d'eau, la formule devient :

$$i^2 \frac{d'}{d} = 1,7844 + 4,677\,n.$$

Le rapport des densités de l'éther conducteur du mouvement lumineux dans l'eau et le sulfate de cuivre, dont l'équivalent serait supposé occuper le même volume, serait donc de :

$$\frac{1,7844}{4,6770}.$$

A la même température de 24°, le rapport des conducti-

bilités de l'eau et du sel serait, dans la même hypothèse, et en partant de la formule du tableau IV :

$$C = 0,00000054 + 0,0000280\, p,$$

$$\text{de } \frac{54}{24700}.$$

Mais sije pars de la formule plus complète obtenue à 10° (tabl. IX), et que je lui fasse subir la même transformation, j'obtiens :

$$C = 0,00000054 + 0,0002534\, n - 0,00690\, n^2.$$

Or, d'après cette dernière formule, la conductibilité du sulfate de cuivre deviendrait nulle dès que n serait égal à 0,0367, ou dès que le volume occupé par un équivalent de sel de cuivre serait égal à 27,2 fois le volume occupé par l'équivalent d'eau. Il est bien évident qu'une formule qui a été calculée dans des conditions aussi restreintes que la précédente ne saurait être étendue comme je viens de le faire. J'ai d'ailleurs indiqué la raison qui me la fait considérer comme incomplète. On comprendra du moins comment il se fait que la condensation d'une substance donnée accroisse indéfiniment son indice de réfraction, tandis qu'elle produira un effet inverse sur sa conductibilité, du moins au delà d'une certaine limite. Dans les dissolutions salines sur lesquelles j'ai opéré, les éléments salins sont relativement très écartés; entre eux existe un champ très étendu sur lequel peut s'établir le mouvement électrique. Cet établissement y est relativement facile et la transformation du mouvement électrique en chaleur peu active. Dans l'eau, au contraire, le rapprochement des éléments matériels est tel, que la densité de l'éther y varie d'une manière rapide d'un élément à

l'autre, condition défavorable à l'établissement du mouvement électrique, favorable au contraire à sa transformation rapide en chaleur. Dans les métaux, nous avons bien un rapprochement analogue des particules matérielles; mais la grande conductibilité calorifique de ces corps montre que le mouvement calorifique peut se transmettre facilement de l'une à l'autre, et que, par conséquent, la variation de densité de l'éther est peu marquée dans l'intervalle qui les sépare. Il existe, en effet, une grande analogie entre les causes qui favorisent la transmission du mouvement calorifique dans un corps et celles qui y favorisent la transmission du mouvement électrique. Enfin, si dans les gaz, les intervalles des éléments matériels sont considérables, la densité de l'éther y est par contre excessivement faible. Ajoutons que dans l'évaluation des conductibilités des gaz, on ne tient pas assez compte ni de la couche du gaz, qui adhère même dans le vide à la surface des métaux, ni du changement brusque de densité de l'éther en passant du métal au gaz, ou réciproquement.

Le rapprochement des deux formules :

10°. $C = 0{,}00000023 + 0{,}0000241\, p,$

24°. $C = 0{,}00000054 + 0{,}0000280\, p,$

correspondant toutes deux au sulfate de cuivre, mais à deux températures différentes, montre que la chaleur agit à la fois sur le sel de cuivre et sur l'eau, mais d'une manière bien plus prononcée sur celle-ci que sur celui-là. Cette action consisterait dans une diffusion plus grande des atmosphères éthérées par l'influence de la chaleur.

Le terme indépendant de p représentant la conductibilité de l'eau, il semblerait qu'il dût rester constant. Remarquons toutefois que la faiblesse de la conductibilité de l'eau pure

tient, non à la faiblesse de ses atmosphères éthérées, mais à la variation trop rapide de leur densité entre deux éléments matériels. La superposition des atmosphères salines, en affaiblissant l'influence de ces variations, permet à une portion plus grande des atmosphères aqueuses de participer au mouvement électrique. De plus, ainsi que je l'ai déjà dit, c'est sur ce terme constant que la suppression du terme en p^2 exerce surtout son influence.

L'alcool et l'éther sont encore moins conducteurs que l'eau; mais quand ils contiennent un sel métallique en dissolution, ces dissolutions conduisent l'électricité comme celles que l'on obtient avec l'eau. On peut trouver là une source nouvelle de réactions chimiques dignes d'intérêt.

Si nous passons enfin aux tableaux qui représentent d'une manière approchée les conductibilités relatives des divers sels, nous voyons que ces conductibilités décroissent d'une manière générale avec le degré de stabilité de ces sels, fait contraire à une opinion que l'on retrouve assez généralement exprimée dans les traités d'électricité. Sous ce rapport, l'hydrogène serait à la tête de tous les métaux; cela suffirait toutefois pour montrer que ces deux faits, stabilité et conductibilité d'un sel ne sont pas liés par une relation simple.

Passant des divers métaux en combinaison avec un même acide aux combinaisons formées par un même métal, le potassium, avec les divers acides ou corps haloïdes, nous voyons la même relation se reproduire pour le chlore, le cyanogène, le brome et l'iode. Mais les chlorures conduisent mieux que les azotates, les azotates mieux que les sulfates. L'oxygène paraît affaiblir notablement la conductibilité des composés où il entre : ainsi, les chlorates, bromates, iodates, conduisent moins bien que les chlorures, bromures, iodures. Toutefois l'influence du corps simple métalloïde combiné avec l'oxygène reste prépondérante dans son composé. De là

probablement les conductibilités élevées de l'acide azotique et des azotates, et celles du cyanogène et des cyanures.

Il y a certainement un rapport intime entre la grandeur des atmosphères éthérées des métaux, leur conductibilité électrique et celles de leurs sels, d'une part, et de l'autre les quantités de travail moléculaire qui résultent de leurs combinaisons chimiques. Je considère, en effet (voyez le résumé page 105), ce travail moléculaire comme étant une portion de la puissance vive normale à ces atmosphères avant la combinaison, portion qui deviendrait disponible par suite de la condensation de ces atmosphères par l'effet de la combinaison. Mais cette liaison est elle-même sous la dépendance de la loi encore inconnue de la variation des densités de l'éther autour de chaque élément matériel. Les faibles ressources dont je dispose, et surtout le petit nombre d'heures que je puis consacrer par semaine à mes recherches, ne m'ont pas permis d'élargir davantage le champ de l'expérimentation. Pour que les données que celle-ci peut fournir produisissent tout leur effet utile, il faudrait d'ailleurs que l'analyse vînt à son secours en s'appliquant à formuler les lois de la distribution des atmosphères éthérées autour des particules matérielles, en prenant pour point de départ non plus les phénomènes d'élasticité dans les solides, phénomènes trop complexes et qui ne laissent à l'expérience qu'un champ trop restreint, mais les phénomènes d'élasticité dans les gaz d'abord, et surtout les phénomènes de réfrangibilité simple et de conductibilité électrique et calorifique. On pourrait ainsi négliger dans une première approximation la forme des éléments matériels des corps, et l'on provoquerait l'apparition de nouvelles données expérimentales permettant d'entrer plus avant dans l'étude de la constitution moléculaire des corps.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

Des causes de l'affaiblissement du courant résultant de son passage d'un conducteur à un autre.

Les résistances qu'un conducteur solide ou liquide oppose au passage d'un courant sont simples et nettement définies. Elles sont résumées dans la formule suivante :

$$\mathrm{T}r = \frac{6}{k^2}\,\frac{\rho}{s}\,\frac{i^2}{c} = \frac{k^2}{6}\,\frac{s}{l}\,\frac{c'}{c}\,\frac{c}{i^2}.$$

dans laquelle :

T est le travail résistant par seconde ;

6 et k, des coefficients constants ;

s, la section du conducteur ;

ρ, sa longueur réduite ;

l, sa longueur vraie ;

c, la conductibilité du conducteur normal ;

$\frac{c'}{c}$, le rapport des conductibilités du conducteur employé et du conducteur normal. Le même accord n'existe plus entre les physiciens relativement à la *résistance au passage*.

Cette *résistance au passage* d'un métal à un autre métal (pour conserver l'expression de Fechner) a été spécialement étudiée par M. Peltier. Les résultats obtenus par cet habile physicien sont trop connus pour que je les transcrive ici.

M. E. Becquerel a repris les expériences de M. Peltier ; il formule de la manière suivante ses résultats, qui du reste sont d'accord avec ceux de M. Peltier.

« Lorsqu'un courant électrique circulant dans un circuit » métallique composé de deux métaux arrive à la surface » de séparation de ceux-ci, alors l'élévation de température » restant la même dans le reste du circuit, celle qui a lieu à la » surface de séparation dépend du sens du courant, l'inten- » sité électrique ne changeant pas. Si sa direction est la même » que celle du courant thermo-électrique produit en chauf- » fant ces métaux, alors l'élévation de température à la » surface de jonction est la moins forte. Si cette direction est » inverse de celle du courant électrique auquel donnerait » lieu l'échauffement, alors l'élévation de température est » la plus forte. Il y a même des métaux qui dans le premier » cas donnent un abaissement de température au-dessous de » la moyenne. »

M. E. Becquerel, reconnaissant que les effets calorifiques qui se manifestent aux surfaces de jonction des métaux indiquent un changement de résistance à la conductibilité, a cherché à déterminer directement la valeur de cette résistance et à voir si elle varie avec le sens du courant ; mais il n'a, dit-il, obtenu que des résultats qui sont du même ordre que ceux auxquels donneraient naissance les variations de température des soudures ; en sorte qu'on tournerait dans un cercle vicieux : car « on ne sait si le changement de résistance est dû au changement de température, ou bien si ces variations de température sont dues au changement de résistance. »

Si les variations de température n'étaient pas dues à des changements de résistance, il serait fort difficile de trouver leur origine. Je reviendrai sur ce point ; mais dans le présent mémoire je n'apporte aucun fait nouveau sur cette partie de la question. Je ne m'y occupe que des résis-

tances au passage entre deux conducteurs dont l'un au moins est liquide.

Un grand nombre d'électriciens se sont occupés de la résistance au passage dans cette dernière condition. MM. Ritter, de la Rive et Marianini paraissent être les premiers qui en aient reconnu l'existence ; MM. Fechner, Ohm, Poggendorff, Lenz, Vorsselmann, de Heer, H. Buff, E. Becquerel, Gaugain, en ont fait successivement l'objet de leurs recherches.

MM. Fechner et Poggendorff attribuent cette résistance à une propriété particulière de l'électricité : ce serait une *résistance* passive, selon l'expression de M. Poggendorff. Ohm, niant l'existence de cette résistance passive, attribuait les effets observés à une *force électromotrice inverse* qui diminue d'autant la force électromotrice de la pile : ce serait donc une *résistance active*. M. de la Rive n'attribue la résistance au passage qu'au dépôt de gaz qui s'effectue sur les électrodes mises en contact avec les conducteurs liquides pendant le passage du courant, et l'opinion généralement admise aujourd'hui est que la résistance au passage est due à la *polarisation* des électrodes par le fait de ce dépôt gazeux.

C'est à ce point de vue que la question a été envisagée par M. E. Becquerel dans son mémoire déjà cité (tome XX, *Annales de physique et de chimie*, 1847). L'auteur y distingue deux cas :

1° S'il n'y a pas dépôt de gaz ou de matière étrangère aux électrodes, ou, en d'autres termes, s'il n'y a pas de polarisation, la perte au passage, si elle existe, est très faible et inappréciable aux appareils.

Voici le tableau qu'il donne des résultats obtenus par lui sur ce point.

I. — *Dissolution de sulfate de cuivre renfermée dans un tube de verre vertical, disques de cuivre servant d'électrodes.*

Hauteur de la colonne liquide traversée.	Longueurs complémentaires du fil de platine	
	observées.	calculées.
118,5 millim.	0	07
68,5	66,5	67,0
18,5	134,0	134,0
0	158,0	158,8

On ne peut en effet trouver dans ces résultats aucune trace de résistance au passage; car si elle eût existé, la longueur du fil de platine correspondant au contact des disques aurait été brusquement accrue, tandis qu'elle est légèrement plus faible (158) que la longueur calculée (158,8).

2° S'il y a dépôt de gaz, et par suite polarisation de l'un ou de l'autre des électrodes, la perte au passage devient considérable; elle varie avec l'intensité du courant et peut s'exprimer par la formule :

$$r = C + \frac{A}{i},$$

dans laquelle r est la longueur d'un fil de platine dont la résistance serait la même que la résistance au passage, C et A, des paramètres variables avec la nature des liquides et des électrodes.

M. Gaugain a aussi étudié les effets de la résistance au passage (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1855, t. XLI, p. 1164) ; mais il s'est exclusivement occupé de la mesure de la résistance active, ou de la force électromotrice développée par la polarisation des électrodes de platine employées dans l'électrolysation d'une solution aqueuse très étendue d'acide sulfurique. Voici le résumé de ses conclusions :

1° La force électromotrice de polarisation des électrodes va croissant avec la durée de l'électrolysation. Dans beaucoup de cas, il faut prolonger la décomposition de l'eau pendant une heure pour que cette force atteigne son maximum.

2° Quand le courant est assez énergique pour produire un dégagement abondant de gaz, l'intensité du courant peut varier du simple au décuple, sans que la valeur de la force électromotrice de polarisation éprouve une augmentation notable.

3° Quand le dégagement de gaz est très faible ou à peine sensible, l'intensité de la force électromotrice de polarisation augmente avec celle du courant.

La résistance au passage est-elle une force active ou passive, ou tient-elle des deux à la fois ?

Cette résistance tient-elle exclusivement au dépôt de matières gazeuses à la surface des électrodes, et est-elle nulle quand ce dépôt est nul, ainsi qu'il semble résulter des expériences de M. E. Becquerel ?

La résistance active ou force électromotrice inverse est-elle variable avec le temps et avec l'intensité du courant, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Gaugain? Cette variation, lorsqu'elle existe, est-elle un phénomène dépendant de la résistance elle-même ou de circonstances étrangères au fait principal du changement de conducteur ?

Telles sont les questions que je me propose d'examiner dans ce mémoire.

Mes premières recherches sur les résistances au passage remontent à l'année 1846. Elles sont insérées dans les *Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Mont-*

pellier, année 1847, p. 21, et dans les *Annales de physique et de chimie*, 3e série, 1846, p. 401.

Généralement j'ai vu la résistance au passage augmenter quand l'intensité du courant diminue, mais augmenter moins rapidement que la raison inverse de l'intensité du courant. De plus, tandis que dans son mémoire (*Annales de physique et de chimie*, t. XX), M. E. Becquerel admet que cette résistance peut être exprimée d'une manière assez approchée par le binôme :

$$r = C + \frac{A}{i},$$

j'ai toujours trouvé dans mon premier travail que l'intervention d'un troisième terme était nécessaire, et j'avais admis la formule :

$$r = C + \frac{A}{i} - \frac{B}{i^2}.$$

J'ajouterai que ce troisième terme est demandé même par les résultats de M. E. Becquerel.

Voici en effet le premier des tableaux contenus dans le mémoire de M. E. Becquerel.

II. — *Dissolution du sulfate de cuivre. Lames positives, platine; lames négatives, cuivre.*

Intensités.	Résistances R observées.	Calculées.	Différences.
0,03432	609	609	»
0,05233	411	411	»
0,08745	261	259,9	—1
0,18225	126,6	142,6	+16,0

Cette dernière différence n'est certainement pas de l'ordre des erreurs d'expériences, d'autant plus qu'elle se reproduit partout dans le même sens.

Voici maintenant quelques-uns des résultats ramenés aux unités normales, auxquels je suis arrivé dans ce premier travail.

I. — *Acide sulfurique étendu dans lequel plongent deux lames de zinc amalgamé.*

Intensités du courant.	Résistances observées.	Résistances calculées. Formule A.	Formule B.
648,9	19,5	19,5	20,1
512,4	21,8	21,3	21,6
451,6	23,4	23,2	23,3
347,2	26,1	25,6	26,1
304,8	27,6	27,4	27,6
261,9	29,9	29,8	30,0
219,7	33,2	33,2	33,0
175,4	33,4	38,4	33,3
131,7	32,3	47,0	33,4
109,8	31,9	53,9	31,9
87,8	25,5	64,3	23,0

$$\text{Formule A :}\quad r = 12,46 + \frac{4551}{i}.$$

$$\text{Formule B :}\quad r = 11,26 + \frac{6417}{i} - \frac{465744}{i^2}.$$

Les résultats calculés de la formule binôme A sont en désaccord trop évident avec l'observation, pour que cette formule soit acceptable ici. La formule B donne au contraire une concordance assez satisfaisante. Remarquons de plus que la résistance au passage, qui a d'abord été en croissant, finit par décroître d'une manière très marquée, bien que le courant continue à faiblir. Nous verrons plus loin un cas où la décroissance de r est continue.

II. — *Acide chlorhydrique étendu dans lequel plongent deux lames de zinc amalgamé.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.
532	33,6	33,5
472	34,8	34,8
431	35,9	35,9
389,3	37,1	36,9
347,2	38,4	38,4
304,8	40,0	40,1
261,9	42,3	42,4
218,7	44,6	44,8
175,4	47,8	47,8
131,7	50,8	50,8
87,8	48,8	48,7

Formule B: $r = 22,46 + \frac{6612}{i} - \frac{379165}{i^2}.$

III. — *Acide nitrique étendu. Lames de zinc amalgamé.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.
432	18	18,2
472	18,3	18,2
431	18	18,2
389,3	18,3	18,2
347,2	18,2	18,1
304,8	18,0	18,0
262,0	17,7	17,7
218,7	17,2	17,1
175,4	14,5	14,5
131,7	12,4	12,4
109,8	6,5	8,7

$$r = 17,16 + \frac{941}{i^2} - \frac{204845}{i^2}.$$

Les mêmes faits se reproduisent même dans le cas où il n'y a pas de polarisation apparente.

IV. — *Diaphragme de zinc. Sulfate de zinc en dissolution concentrée.*

Intensités.	Résistances observées. Courant de 3 couples Bunsen.	Courant de 1 couple Daniell.	Résistances calculées.	Différences.
529,9	1,89	»	1,83	—0,06
469,5	2,31	»	2,39	+0,08
390,7	2,73	»	2,86	+0,13
309,0	3,54	»	3,51	—0,03
275,6	3,78	»	3,88	+0,10
241,9	4,20	4,41	4,35	+0,05
207,9	»	5,04	4,93	—0,09
173,6	»	6,25 ?	5,73	—0,52?
139,2	7,14	6,93	6,82	—0,21
104,5	10,5	10,29	10,46	+0,06
69,8	»	10,5	10,60	+0,10

Formule commune : $r = 0,1 + \frac{1150,8}{i} - \frac{30139}{i^2}$.

Dans cette dernière série, le courant passait d'une manière continue à travers la dissolution ; pour produire la résistance au passage, on interposait un diaphragme de zinc ayant exactement même section que le liquide. Il en a été de même pour le sulfate de cuivre.

V. — *Dissolution de sulfate de cuivre. Lame de cuivre.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.	Différences.
224,9	7,24	7,20	»
207,1	7,98	7,94	»
190,8	8,61	8,61	»
173,6	9,45	9,43	»
156,4	10,71	10,40	—0,3
139,2	11,55	11,57	»
121,9	13,23	13,10	—0,1
104,5	14,91	15,12	+0,2
87,2	18,00	17,79	—0,1
69,8	21,84	21,73	—0,1
52,3	27,30	27,46	+0,1
34,9	36,54	37,04	—0,5

$$r = \frac{1724}{i} - \frac{150612}{i^2}.$$

Le terme constant est nul ou à peu près dans ces deux cas, mais la résistance au passage ne l'a jamais été comme dans les expériences de M. E. Becquerel.

Une formule empirique ne saurait être l'expression d'une loi. Il me fallait donc donner de ma formule trinôme une interprétation que je ne possédais pas encore lors de la rédaction de mon premier mémoire. Cette interprétation la voici, je crois.

r ne représente pas en réalité la résistance au passage, même en y comprenant celle du liquide lui-même ; ce n'est que la longueur du conducteur normal ayant une même résistance pour une même intensité de courant. Or, la résistance vraie d'un conducteur homogène croit comme l'intensité du courant qui le traverse ; en sorte que la résistance au passage a en réalité pour expression :

$$ri = Ai + B - \frac{c}{i},$$

et le travail résistant :

$$ri^2 = Ai^2 + Bi - c.$$

Le coefficient A représente la résistance du conducteur liquide et de la couche de gaz (quand elle existe) qui se dépose sur les deux rhéophores. Ces deux résistances sont de même nature.

Le coefficient B représente le travail spécifique, ou par équivalent, de l'action moléculaire qui s'opère dans la dissolution moléculaire, car à l'action chimique j'ajouterai l'action physique ou mécanique produite dans cette dissolution. En effet, B n'est pas nul toujours quand il y a dissolution du zinc d'un côté et réduction du zinc de l'autre, deux effets qui devraient se compenser, si le zinc était au même état dans les deux cas ; or, un métal laminé donne toujours moins de chaleur en se

dissolvant que le même métal réduit par la pile, et ce phénomène est surtout marqué pour le manganèse, l'aluminium et le fer. B représente donc bien en réalité la force électromotrice inverse de Ohm.

Reste le terme en C. Le signe — dont il est affecté indique une action ou travail chimique de même sens que celle de la pile, et de sens contraire à celle qui produit B. Mais son indépendance de l'intensité du courant montre qui si cette action est due au courant, elle ne s'y rattache que d'une manière indirecte. Or, ce terme C disparaît quand on opère sur des dissolutions privées d'air, et dans lesquelles il ne se produit ni eau oxygénée, ni aucun produit réductible, autre que la dissolution elle-même. Là est donc l'origine de ce terme C.

Toutes les fois que l'on opère sur des dissolutions acides aérées, une portion de l'hydrogène mis en liberté par le courant repasse à l'état de combinaison, ce qui diminue d'autant le travail de ségrégation de l'hydrogène ; mais la proportion d'hydrogène ainsi brûlée dépend de la quantité d'oxygène contenu dans la liqueur et non de l'intensité du courant : d'où la constance relative du terme négatif C dans l'expression du travail résistant ri^2. M. E. Becquerel néglige le terme en C, mais ses résultats montrent qu'il ne s'est pas mis à l'abri complétement de l'influence perturbatrice qui lui donne naissance. En opérant dans les limites assez étendues pour que ce terme s'imposât dans ma formule, j'ai été amené à en rechercher l'origine, et à découvrir une cause d'erreur qu'il importe d'éviter à l'avenir.

La force électromotrice inverse a donc en réalité pour expression dans des liqueurs aérées $B - \frac{C}{i}$, ce qui nous donne l'explication des résultats obtenus par M. Gaugain.

1° En faisant passer pendant longtemps un courant élec-

trique au travers d'une dissolution faible d'acide sulfurique sans toucher aux électrodes, on finit par épuiser l'oxygène qui se trouve dans le voisinage de l'électrode négative ; le terme c disparaît, et $B - \frac{c}{i}$ se réduit à sa valeur maximum B (propos. 1[re]).

2° Lorsque l'intensité du courant est très grande, $\frac{c}{i}$ devient très faible, et la force électromotrice inverse $B - \frac{c}{i}$ est sensiblement indépendante de i (propos. 2).

3° Quand au contraire i est faible, $B - \frac{c}{i}$ augmente à mesure que i augmente (propos. 3).

En résumé, la résistance au passage se décompose en deux parties principales. L'une est de même nature que la résistance des conducteurs homogènes : elle provient, d'une part, du dépôt de matières gazeuses à la surface des électrodes, quand ce dépôt a lieu ; d'autre part, de la résistance au passage proprement dit, mais cette dernière est toujours très faible parce qu'elle se compose de deux termes de signes contraires qui s'annulent presque entièrement. Il est évident en effet qu'on ne peut faire passer le courant d'un liquide à un solide sans le faire passer en même temps du solide au liquide. L'autre partie a la même origine que la force électromotrice des piles, et constitue, dans le langage habituel de la science, une force électromotrice inverse due à la ségrégation des dissolutions acides ou salines, lorsqu'il n'y a pas restitution dans ces dernières du métal qui leur est enlevé par le courant ; due à la différence d'état du métal qui se dissout et du métal qui se réduit, lorsqu'au contraire cette restitution est effectuée.

A ces deux termes vient s'en ajouter encore un troi-

sième, lorsque les liqueurs conductrices sont aérées ou qu'elles renferment des produits réductibles qui leur sont étrangers. On doit toujours s'efforcer de faire disparaître ce dernier terme, parce qu'il constitue une complication dont il est presque impossible d'apprécier rigoureusement l'influence.

Voici maintenant les expériences qui servent de base à cette interprétation.

L'évaluation des résistances au passage d'un courant au travers d'une eau acidulée, par l'intermédiaire de fils ou de lames de platine, est à peu près impraticable, quand on y veut apporter quelque précision, à cause de l'eau oxygénée qui se produit sur le platine positif, et de là se dissémine dans toute la liqueur, et aussi parce que le platine platiné est légèrement attaqué. C'est dans la pile de Smée que nous pourrons apprécier sûrement le rôle joué par l'air en dissolution sur ce que l'on appelle la résistance au passage du liquide au platine négatif. C'est donc plus spécialement du terme B que je vais m'occuper ici.

J'ai d'abord opéré par la méthode différentielle de M. E. Becquerel; mais les raisons qui m'avaient fait abandonner cette méthode dans le travail qui fait l'objet de mon quatrième mémoire, conservant ici toute leur valeur, j'ai eu recours au procédé suivant.

Une pile de Bunsen, une pile de Smée, ou plus généralement une pile au sulfate de bioxyde de mercure, était placée au milieu d'un vase plein d'une eau constamment renouvelée, afin de rendre sa température aussi constante que possible. Sur le parcours du courant de cette pile se trouvaient placées mes résistances fixes de platine avec leur thermomètre, dans des conditions telles que ces résistances puissent à volonté être introduites dans le circuit, ou en être retirées par le simple déplacement du fil de platine gros et court qui m'avait servi

(2e mémoire) à rattacher ces résistances à leur unité. Une disposition semblable me permettait d'introduire dans le circuit ou d'en retirer l'auge sur laquelle je voulais expérimenter.

J'ai d'abord mesuré la force électromotrice de la pile en l'absence de l'auge, puis l'auge étant en place.

Si je désigne par A la force électromotrice de la pile, par i l'intensité du courant, par ρ la résistance de la partie fixe de la pile, par r les résistances additionnelles de platine, et par r' la résistance de l'auge.

J'aurai d'abord, en l'absence de l'auge :

$$i = \frac{A}{\rho + r};$$

puis l'auge étant introduite dans le circuit :

$$i = \frac{A}{\rho + r + r'}.$$

Or, l'expression la plus générale de r' est

$$r' = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{i^2}.$$

En faisant la substitution, il vient :

$$i = \frac{A - b + \frac{c}{i}}{\rho + r + a} = \frac{A'}{(\rho + a) + r}.$$

Si c n'est pas nul, en faisant varier r, et par suite i, la force électromotrice A' de la pile et de l'auge devra varier. Cette force électromotrice A', au contraire, sera constante tant que c sera nul, pourvu, bien entendu, qu'il n'intervienne pas d'autres causes perturbatrices. A' étant supposé constant différera de A d'une quantité égale à b; la valeur de a, enfin, se trouvera dans l'accroissement de résistance du circuit.

La première chose à faire était donc de m'assurer : 1° si A est constant ; 2° si et quand A' est constant.

La constance de ces deux termes une fois obtenue, je n'avais plus qu'à rapprocher les différences A — A' des conditions dans lesquelles elles apparaissent. Voici les résultats que j'ai obtenus dans cette direction :

VI. — *Un élément Bunsen faiblement chargé.*

Résistance *r*.	Intensité *i*.
93,38	64,5
57,76	109,5
44,57	140,7
24,19	251,0
15,58	375,0
33,01	187,5
15,58	375,1
24,19	251,0
44,57	140,8
57,76	109,5
93,38	64,7

Résistance *r*.	Intensité moyenne *i*.	Valeur de A.	Différences.
15,58	375,05		
24,19	251,0	6526	—3
33,01	187,5	6535	+6
44,57	140,75	6531	+2
57,76	109,5	6523	—6
93,38	68,6	6532	+3
Moyenne		6529	

Comme il s'agit seulement ici de démontrer la constance de A, j'ai négligé de ramener ses valeurs à l'unité normale, ce que j'ai fait cependant dans toutes les expériences qui suivent.

La même opération a été faite sur un élément Bunsen, dans le circuit duquel était introduite une dissolution de

sulfate de cuivre pur dans de l'eau distillée, laquelle dissolution avait préalablement été privée d'air par le vide. Voici les résultats que j'ai obtenus :

VII.

Résistances.	Intensités moyennes.	Valeur de A.	Différences.
ρ	208,0		1
$\rho + 48,8$	169,1	44124	— 4
$\rho + 118,28$	133,55	44148	+ 20
$\rho + 218,28$	102,5	44111	— 17
Moyenne..................		44128	

La même dissolution a été agitée au contact de l'air et additionnée d'une très faible quantité d'acide sulfurique. Cet acide a été décomposé par le courant en même temps que le sulfate de cuivre, mais sans production d'eau oxygénée ni d'hydrogène libre. Voici les résultats obtenus :

VIII.

Résistances.	Intensités moyennes.	Valeur de A.	Différences.
ρ	141,6		
$\rho + 48,8$	122,2	43501	
$\rho + 118,28$	102,25	43577	66
$\rho + 218,28$	83,1	43629	128

Des résultats semblables ont été obtenus avec les trois genres de piles citées plus haut.

Avec des dissolutions pures privées d'air, avec des électrodes bien décapées, A' reste constant dans les limites où A reste constant lui-même. C'est dans ces conditions que j'ai opéré, en prenant les précautions convenables pour éliminer l'influence des variations presque inévitables de A.

Dans un tube de verre de 4 centimètres de diamètre, j'en

ai introduit un second très court de 2 centimètres de diamètre, au moyen d'un bouchon de liége revêtu de cire à cacheter ; le tube intérieur était lui-même fermé inférieurement avec un bouchon recouvert de cire à cacheter. Dans le tube intérieur, j'ai versé un amalgame de zinc liquide et pur que j'ai fait communiquer au dehors au moyen d'un fil de platine traversant le bouchon. Dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes j'ai versé le même amalgame communiquant au dehors de la même façon. J'ai rempli les deux tubes avec une dissolution de sulfate de zinc pur dans de l'eau distillée. L'appareil ainsi monté a été placé dans le vide pendant une heure pour donner à l'air le temps de quitter le mercure auquel il adhère avec une grande énergie, et comme il en reste encore malgré le vide, j'ai introduit l'appareil dans le circuit d'une pile en y changeant de temps à autre le sens du courant. L'auge étant amenée dans cet état et ayant de nouveau été replacée dans le vide, je l'ai soumise à l'expérience qui précède ; j'ai obtenu les résultats qui suivent :

IX. — *Pile Bunsen* (1 *élément faible*).

$t = 12°$ $r = 103$ $k = 1{,}1037$

Résistances.	Déviations.		
∞	249,8		
$\rho + r$	139,8	$i = 150{,}1$	
ρ	96,6	$i = 109{,}75$	
$\rho + r$	140,1		$A = 45060$
∞	249,6		

La dissolution c est introduite dans le circuit :

∞	249,5	
$\rho + c + r$	195,9	$i = 61{,}7$
$\rho + c$	187,8	$i' = 53{,}6$
$\rho + c + r$	195,9	$A' = A - b = 45062$
∞	249,5	$b = o$

Ici les deux rhéophores sont identiques ; du zinc est pris au mercure et rendu au mercure. Le terme b est nul. Il n'en est pas toujours ainsi, comme le montrent les résultats qui suivent.

X. — *Pile de Smée* (1 *élément*).

Le courant traverse une auge c contenant une dissolution de sulfate de zinc pur, mais conservant une légère réaction acide au moyen de deux lames de zinc ordinaire décapées. Les lames et la dissolution sont purgées d'air.

∞	250,1	
$\rho + r + c$	194,4	
$\rho + r$	181,2	Pile de Smée seule :
$\rho + r + c$	194,7	$i = 123,1$
$\rho + c$	158,1	$i' = 68,9$
ρ	127,0	
$\rho + c$	158,1	Pile de Smée et auge c :
$\rho + r + c$	194,1	$i = 102,0$
$\rho + r$	181,2	$i' = 55,7$
$\rho + r + c$	194,3	
∞	250,2	
	$t = 11°$	$k = 1,101$

De ces nombres je tire :

$$A = 17228$$

$$A' = A - b = 16474$$

$$b = 750$$

J'ai donné ces deux séries dans leurs détails pour fournir, surtout par la dernière, un exemple de la manière dont mes expériences ont été conduites. Dans cette dernière expérience, je n'ai pris le zéro qu'au commencement et à la fin de l'expérience, parce que la boussole était calme. Dans beaucoup de cas, la vérification doit se faire plus fréquem-

ment. Ici, ce sont les valeurs corrigées de A, A' et b qu'il m'importe de connaître. J'ai supposé $r = 100$ à 0°, pour simplifier les calculs. Au moyen des formules $i = \frac{A}{\rho}$ et $i' = \frac{A}{\rho + 100}$, je déduis une première valeur de A. Et comme $r = 100$ à 0° devient à $t°$, $r = 100\ (1 + 0{,}00249\ t)$, il me faut, pour corriger A de cette influence, la multiplier par $(1 + 0{,}00249 t)$; enfin, pour que A soit exprimé en fonction du nombre de calories qui représente le travail de combinaison des éléments chimiques de la pile, il me faut encore le multiplier par un facteur constant 1,0716 (voyez VII° mémoire pour la détermination de ce coefficient). Le produit des deux facteurs $(1 + 0{,}00249\ t)$ et 1,0716 est ce que je représente ordinairement par k. La force électromotrice de mon élément de Smée n'est ici que de 17228, au lieu de 18796. J'indiquerai dans le mémoire suivant les causes qui la font varier.

La lame de zinc ordinaire positive ayant été remplacée par une lame du même zinc, mais amalgamée, j'ai trouvé :

$$b_1 = 580.$$

J'ai remis en place la lame positive de zinc ordinaire, et j'ai remplacé la lame négative de zinc ordinaire par la lame amalgamée, ce qui m'a donné :

$$b_2 = 1270.$$

J'ai donc en résumé, le courant passant :

Du zinc ordinaire au zinc amalgamé.......	$b_2 = 1270$
Du zinc amalgamé au zinc ordinaire.......	$b_1 = 580$
Différence..................	690
Du zinc ordinaire au zinc ordinaire........	$b = 750$
Différence..................	60

Cette différence dernière, 60, pourrait tenir, soit à des erreurs d'expérience, soit à de légères différences dans l'état des lames, comme nous verrons s'en manifester plus loin. Je l'attribuerai plus volontiers à la conductibilité propre de l'eau qui se trouve décomposée en proportion de sa conductibilité. La valeur de b pour l'eau étant de 34462, il suffit d'admettre que la conductibilité de l'eau soit les $\frac{60}{34462} = 0{,}002$ de celle du sel de zinc.

Nous aurions alors :

$$b_2 = 1210$$
$$b_4 = 520$$
$$b = b_2 - b_4 = 690$$

Le cuivre me conduit à des résultats analogues.

Le courant passant au travers d'une dissolution de sulfate de cuivre, du cuivre amalgamé au cuivre amalgamé, $b_1 = 70$, que j'attribuerai, comme précédemment, à la conductibilité propre de l'eau. L'influence de l'eau est un peu plus marquée ici que précédemment, parce que la dissolution, moins chargée en sel, avait un pouvoir conducteur moindre.

Le courant du cuivre fortement martelé, décapé à froid par l'acide, au cuivre non amalgamé............	$b_2 = 770$
Du même cuivre martelé, décapé à la ponce, au cuivre non amalgamé........................	$b_3 = 570$
Du même cuivre martelé et décapé à la ponce au cuivre amalgamé................................	$b_4 = 450$
Du même cuivre recuit au cuivre non amalgamé.....	$b_5 = 530$
Du même cuivre recuit au cuivre amalgamé.........	$b_6 = 430$

$$b_3 - b_4 = 120 \qquad b_5 - b_6 = 100.$$

La différence 20 s'explique par les suivantes :

$$b_2 - b_3 = 200 \qquad b_2 - b_5 = 240 \qquad b_3 - b_5 = 40.$$

Dans b_2 la couche superficielle du cuivre fortement battu a été à peine entamée par l'acide ; dans b_3, cette couche a été presque entièrement enlevée par la ponce, ou mieux la ponce a changé l'état de cette surface.

J'ai opéré de la même manière sur le sulfate de protoxyde de fer en dissolution, dans lequel plongeaient deux bouts d'une forte aiguille à tricoter d'acier fondu trempé et poli ; seulement, comme le sulfate de fer exerce une action très active sur l'oxygène de l'air, je l'avais recouvert d'une couche d'huile d'olive.

Une première expérience m'a donné............ $b = 8235$
Une seconde............................ $b = 8233$

Je supprime ordinairement le dernier chiffre, qui est incertain ; d'où :

$$b = 8230.$$

On comprendrait difficilement le rôle que pourrait jouer la polarisation dans ces diverses valeurs de b.

On n'aperçoit pas trace de gaz ni sur le cuivre, ni sur le zinc, dans les expériences qui précèdent. Par contre, s'il n'y a aucune consommation de puissance vive sur les deux électrodes quand les phénomènes moléculaires s'y reproduisent identiquement dans un ordre inverse, on voit cette consommation grandir avec l'importance du phénomène purement physique de désagrégation effectuée.

J'ajouterai, bien plus, qu'alors même qu'il y a dépôt d'oxygène et d'hydrogène sur les deux électrodes de platine platiné, la résistance au passage n'est nullement le résultat de la tendance que présentent ces gaz à se combiner pour reconstituer de l'eau. S'il en était ainsi, en effet, la différence $A - A'$ serait égale dans ce cas à 34462, chaleur de

combustion de l'hydrogène. Cette valeur A — A' serait, en outre, indépendante de la nature de la substance qui rend l'eau conductrice, pourvu, bien entendu, qu'elle fût sans action et sur l'hydrogène et sur l'oxygène. Or, il en est tout autrement. Je ne citerai pas les cas où l'eau est rendue conductrice par des sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de lithium, de baryum, dans lesquels A—A' dépasse 80000, parce que l'on pourrait, et avec raison, invoquer l'apparition des métaux alcalins sur l'électrode négative ; mais je prendrai deux expériences où l'eau était acidulée par l'acide sulfurique pur et par de l'acide phosphorique. Dans la première, j'ai trouvé $A - A' = b = 45900$; dans la seconde, $A - A' = b = 47600$. C'est qu'en réalité ce n'est pas l'eau qui est décomposée, ce sont les sels conducteurs, sulfate et phosphate d'eau, et qu'aux 34462 calories absorbées par l'équivalent d'eau décomposé s'ajoutent les calories dégagés par l'effet de l'hydratation des acides sulfurique et phosphorique anhydres.

Le phénomène est double, je le répète.

1° La couche gazeuse déposée sur une électrode s'y comporte comme un conducteur ordinaire dont la *résistance passive* augmente avec l'épaisseur. Une pile de Smée, parfaitement purgée d'air, donne un courant d'intensité décroissante depuis la fermeture du circuit jusqu'au moment où le dégagement des bulles de gaz apparaît sur le platine. Cette couche de gaz, qui sur le platine platiné a une épaisseur indépendante de l'intensité du courant après l'apparition des bulles, agit sur la résistance intérieure ρ qu'elle accroît d'une constante, et non sur la force électromotrice A de la pile. Mais si l'on substitue au platine platiné du platine blanc, de l'argent, de l'or, etc., l'épaisseur de la couche gazeuse varie avec l'intensité du courant, ρ lui-même devient conséquemment variable, et dans le calcul de A déduit de la

formule $i = \frac{A}{\rho + r}$, où ρ est considéré comme constant, la variation de ρ est faussement reportée sur A.

2° A côté de cette *résistance passive* due aux dépôts gazeux, il en est une autre d'un tout autre ordre, qui affecte non plus ρ, mais A. Le dégagement gazeux accuse un travail moléculaire négatif effectué. L'expression *résistance active*, ou mieux l'expression *force électromotrice inverse* est exactement en rapport avec la nature du phénomène, surtout si l'on attribue à cette force inverse la même signification qu'à la force directe. La force électromotrice directe, ainsi que nous le verrons (VIe mémoire), est la représentation exacte du travail spécifique total des actions moléculaires, tant négatives que positives, qui ont lieu dans la pile. La force électromotrice inverse est à son tour la représentation exacte du travail spécifique total des actions moléculaires, tant négatives que positives, qui ont lieu dans l'auge traversée par le courant. Il n'existe absolument aucune différence entre ces deux forces, et je me servirai indifféremment de l'une ou de l'autre dans l'évaluation du travail spécifique des diverses actions moléculaires.

Si je reviens maintenant sur les nombres qui précèdent, pour en donner l'interprétation à ce point de vue, je trouve que 1 équivalent, ou $32^k,5$ de zinc en lames, pour se désagréger d'une part, et se reconstituer de l'autre à l'état de zinc réduit par la pile, consomment 690 calories; que $32^k,5$ de zinc amalgamé et formant un amalgame concret cristallin, en consomment 520 pour se reconstituer de même à l'état de zinc réduit par la pile. L'amalgamation en a donc déjà consommé 170. Le passage du zinc de l'état de zinc laminé à l'état de zinc réduit par la pile comprend deux phases : la désagrégation du zinc laminé et sa séparation des matières étrangères qu'il contient, ce qui donne lieu à une consom-

mation de puissance vive ; de l'autre, la réagrégation du zinc sur la lame négative, et sans doute la dissolution d'une partie des matières étrangères contenues dans le zinc, ces deux derniers faits restituant de la puissance vive. 690 est la différence de ces deux sommes. La somme soustractive s'affaiblit lorsque la lame négative est amalgamée, aussi la différence remonte-t-elle à 1210.

D'autres expériences faites également sur d'autres échantillons de zinc m'ont donné :

Le courant allant d'une lame de zinc ordinaire à du mercure pur recevant le zinc réduit...........	$b = 1433$ $b = 1424$
Moyenne......................	$b = 1430$
Le courant passant d'une lame de zinc ordinaire amalgamé depuis vingt-quatre heures au mercure.	$b = 378$
Le courant passant d'un bâton de zinc distillé et coulé et amalgamé depuis vingt-quatre heures au mercure.	$b = 161$

Que l'on construise des piles de Smée avec ces diverses lames positives, et toutes ces différences reparaîtront en partie dans la valeur de leur force électromotrice. Aussi, dans mes piles de Smée, j'emploie toujours un amalgame liquide de zinc distillé pour éliminer cette cause de variation.

Pour le cuivre, j'arrive aux résultats suivants, rapportés à 1 équivalent ou $31^{k},5$ du métal, chaleur dégagée :

Amalgamation de cuivre réduit par la pile.....	+ 400 calories.
Amalgamation de cuivre en lame recuit.......	— 360
Passage du cuivre en lame recuit au cuivre réduit par la pile......................	— 460
Passage du cuivre en lame martelé, décapé à la ponce, au cuivre réduit par la pile.........	— 500
Passage du cuivre en lame martelé, décapé à l'acide...........................	— 700

Pour l'acier fondu et trempé, les effets sont encore beaucoup plus prononcés. La décomposition de cet acier, la dissolution de ses parties solubles et la réagrégation d'une quantité correspondante de fer, donnent lieu en tout, et par équivalent du fer, à une consommation de 8230 calories.

Il ressort clairement de ce qui précède, que dans tout travail ayant pour objet de fixer les affinités des métaux pour l'oxygène ou les acides d'après les quantités de chaleur dégagées pendant leur combinaison avec ces corps, il est indispensable de tenir compte de leur état moléculaire. Le fer que la pile place très loin derrière le zinc remonte au contraire à la première place, lorsqu'on tient compte de l'influence de son état d'agrégation.

Les deux mémoires suivants étant consacrés à l'étude des forces électromotrices des diverses piles et des quantités de chaleur dégagées pendant la dissolution des métaux dans les acides, j'y reviendrai pour chaque métal sur les faits qui terminent ce mémoire.

J'ajouterai, en forme de conclusion de ce mémoire, que pour un courant arrivé à son état permanent :

1° La résistance au passage due au *gaz déposé* est une résistance passive semblable à celle des conducteurs ordinaires.

2° La résistance au passage due à l'action chimique ou moléculaire *qui s'effectue* est une résistance active, et l'un des éléments essentiels de la puissance électromotrice de la pile telle qu'elle est constituée avec son circuit.

3° Cette seconde résistance existe encore alors même qu'il n'y a pas dépôt gazeux, toute action chimique ou tout changement moléculaire pouvant la produire.

4° Cette même résistance est indépendante du temps, pourvu que l'action chimique ou moléculaire qui la pro-

duit soit elle-même indépendante du temps, c'est-à-dire que la pile ou l'auge ne change pas de nature.

5° La résistance active due au dépôt gazeux est indépendante du courant sur le platine platiné, une fois que les bulles se dégagent; elle varie au contraire avec ce courant même après l'apparition des bulles sur le platine blanc, l'argent, l'or, etc. Dans tous les cas, elle varie avec le temps jusqu'à l'apparition des bulles.

6° La résistance au passage, indépendamment de tout dépôt gazeux et de toute action chimique, a une existence réelle, mais qui n'a pas encore été mesurée.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Origine et nature de la puissance électromotrice des piles.

La théorie mécanique de l'électricité nous conduit, relativement à l'objet de ce mémoire, à des conclusions nettes, précises, que l'expérience vérifie encore d'une manière complète. Nous avons trouvé en effet (résumé, page 104), pour expression du travail moteur T*m* par seconde :

$$Tm = \frac{i}{k}\frac{A}{c};$$

et comme dans une pile ordinaire dans laquelle il n'y a pas d'usure inutile, le travail chimique est évidemment proportionnel à la quantité de matière consommée par seconde, et celle-ci à l'intensité $\frac{i}{k}$ du courant, $\frac{A}{c}$ est proportionnel lui-même à ce que l'on est convenu d'appeler travail spécifique des combinaisons chimiques de la pile. D'un autre côté, nous avons trouvé également, page 102 :

$$i = \frac{k}{6}\frac{cs}{l}A',$$

qui devient

$$i = \frac{k}{6}\frac{cs}{l}A.$$

en supposant que l représente la longueur réduite du circuit total, et A, par conséquent, la pression électromotrice totale. Or, dans cette dernière formule, $\frac{k}{e}$ A est ce que l'on nomme communément force électromotrice. Le rapprochement de ces deux expressions $\frac{A}{c}$ et $\frac{k}{e}$ A montre que la force électromotrice n'est pas en réalité une *pression statique*, mais une *force vive*, et c'est pour cela que je préfère lui donner le nom de *puissance électromotrice*.

Les données théoriques successivement acquises depuis les remarquables recherches de M. Joule viennent toutes s'accorder avec les considérations qui précèdent.

Dans son beau travail sur les lois du dégagement de la chaleur par les courants électriques (*Archives de l'électricité*, 1842, t. II, p. 54), M. Joule avait posé les conclusions suivantes :

« 1° Les plaques métalliques d'un couple voltaïque d'in-
» tensité donnée étant mises en communication par un corps
» simplement conducteur quelconque, la chaleur totale
» dégagée dans le circuit entier (en supposant qu'aucune
» action locale n'a lieu dans le couple) sera, quelle que soit
» la résistance de conductibilité, *proportionnelle au nombre*
» *d'atomes d'eau ou de zinc employés à produire le cou-*
» *rant*.

» 2° La chaleur voltaïque totale qui est produite par un
» couple donné est en proportion directe avec *son intensité*
» *et le nombre des atomes qui y sont électrolysés*.

» 3° Lorsque le courant produit par la pile voltaïque, soit
» simple, soit composée, passe au travers d'une substance
» quelconque, qu'elle soit ou non un électrolyte, la chaleur
» totale qui est développée dans un temps donné, *est propor-*

» *tionnelle au nombre des atomes qui sont électrolysés dans*
» *chaque couple du circuit multiplié par l'intensité virtuelle*
» *de la pile.* »

Ces trois propositions, qui présentent le développement graduel d'une même idée, sont rigoureusement vraies, si l'on fait disparaître la restriction contenue dans la première; si dans la seconde on remplace le mot *intensité* par l'expression mieux définie de *force électromotrice*, ou mieux encore de *puissance électromotrice;* si enfin, dans la troisième, on remplace les mots *intensité virtuelle* de la pile par la somme des puissances électromotrices tant positives et négatives des éléments de la pile, que négatives de l'électrolyte. Dans ces trois propositions du reste, comme dans tout ce qui va suivre, on suppose que le courant n'effectue aucun travail en dehors de son propre circuit.

M. Favre (*Annales de physique et de chimie*, 3[e] série, 1854, t. XL, p. 293; — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1854, t. XXXIX, p. 1212) a donné une démonstration complète d'une partie des principes de M. Joule, en en étendant encore la portée. Il a mesuré en effet la quantité de chaleur dégagée par la dissolution d'un poids déterminé de zinc dans l'acide sulfurique étendu, d'abord sans former de pile avec ces deux éléments, puis en faisant intervenir une lame de platine qui, par sa réunion au zinc au moyen d'un fil gros et court, constituait un véritable élément de Smée a faible résistance, puis enfin en variant dans d'assez grandes limites la résistance du circuit. Il a trouvé, dans tous les cas, que la quantité totale de chaleur dégagée dans le circuit et la liqueur, ou dans la liqueur seule quand il n'y avait pas de circuit, restait dans un rapport sensiblement constant avec le poids du zinc dissous. On ne saurait donc douter que tout au moins, dans la pile de Smée, la chaleur totale dégagée dans le circuit a pour origine l'action de l'acide sur le zinc. J'a-

joute qu'il est dès lors permis d'étendre cette conclusion à toutes les piles.

Mais ce n'est là qu'une partie des principes de M. Joule ; ce dernier ajoute, en effet (propos. 3) que la chaleur, proportionnelle au nombre des atomes qui sont électrolysés ou au poids du zinc dissous, est en même temps *proportionnelle à l'intensité virtuelle de la pile*. Pour compléter la vérification expérimentale des principes énoncés plus haut, il aurait donc fallu, d'une part, répéter sur d'autres piles l'expérience de M. Favre sur la pile de Smée ; puis, de l'autre, mesurer d'une manière exacte les forces électromotrices de ces mêmes piles, et voir si ces deux ordres de déterminations conduisaient à des nombres qui fussent entre eux dans un rapport constant. Je me hâte d'ajouter que les recherches calorimétriques de M. Favre fournissent un ensemble de matériaux dans lesquels on peut puiser déjà, et dans des conditions assez variées, l'un des deux termes de cette comparaison. C'est ainsi que M. J. Regnauld (*Recherches sur les forces électromotrices*, Paris, 1855, p. 53), après avoir trouvé que le rapport des forces électromotrices d'un couple de Grove et d'un couple de Daniell est

$$\frac{310}{179} = 1,731,$$

a pu déduire des données de M. Favre que le rapport des quantités de chaleur développées dans le couple de Grove et dans le couple Daniell est compris entre

$$\frac{46373}{23653} = 1,961 \text{ et } \frac{39624}{23653} = 1,675.$$

Ce rapprochement a conduit M. J. Regnauld à penser que la force électromotrice d'un couple devrait être proportionnelle à la somme des affinités mises en jeu dans l'action

chimique génératrice du courant. Mais, ajoute ce physicien, avant d'admettre un semblable principe comme général, il serait nécessaire de comparer un grand nombre de couples dans lesquels des métaux très différents, pris pour éléments positifs, seraient attaqués par divers liquides actifs.

La question soulevée comprend en réalité trois parties bien distinctes.

M. Joule conclut de ses expériences, que la chaleur dégagée par une pile dans son circuit est à la fois proportionnelle à sa consommation en zinc et à sa *force virtuelle.*

MM. Favre et Silbermann déduisent d'un fait expérimental isolé, mais facile à généraliser, que cette chaleur dégagée dans le circuit n'est autre que celle qui provient de l'action chimique de la pile.

De ce second point rapproché du premier, nous pouvons déjà conclure que la *force virtuelle* d'une pile doit être proportionnelle à la chaleur spécifique de combinaison de ses éléments actifs, sauf à établir sur des données expérimentales suffisamment larges ce qui n'est encore qu'une induction très plausible.

M. J. Regnauld ajoute que la force électromotrice d'un couple doit être proportionnelle aux affinités chimiques mises en jeu. Cette proposition n'a aucun rapport immédiat avec les deux autres et n'est amenée par rien. Il faut d'abord démontrer que les affinités chimiques sont proportionnelles aux quantités spécifiques de chaleur qu'elles dégagent ; or, la démonstration n'en est pas encore complète, même après les expériences de MM. Favre et Silbermann. Il faut démontrer de plus, par des expériences aussi précises que variées, que pour toutes les piles, la force électromotrice est proportionnelle à la quantité spécifique de chaleur des combinaisons qui s'y produisent.

C'est ce double travail commencé en octobre 1854 que je

me propose de résumer dans ce mémoire et dans le suivant.

Dans une série de mémoires présentés à l'Académie des sciences dans les séances du 23 avril et des 7 et 21 mai 1855, et dans lesquels j'envisageais déjà l'électricité au point de vue mécanique, et considérais la pile dans son état d'activité normale comme une machine ordinaire en équilibre, je suis arrivé, entre autres conclusions, aux suivantes :

1° Quelle que soit la nature du mouvement électrique, ondulatoire ou continu, la résistance que ce mouvement rencontre en chaque point du circuit y est proportionnelle à son intensité.

2° En chacun de ces points du circuit, le travail de cette résistance est proportionnel au carré de l'intensité du mouvement électrique.

3° Dans une pile en activité, le *travail total des résistances du circuit est proportionnel à la force électromotrice de la pile et à sa dépense utile en zinc*.

La théorie mécanique de l'électricité me ramenait donc aux lois posées par M. Joule.

Le travail résistant du circuit se traduit par de la chaleur dégagée ; il n'est lui-même que la transformation de la puissance vive électrique en puissance vive calorifique, ou chaleur. Cette chaleur déposée par seconde en chaque point du circuit, y est proportionnelle au carré de l'intensité du courant.

Ce travail résistant doit avoir son équivalent dans un travail moteur engendré dans la pile; ce travail, comme le travail résistant qui lui est égal, est proportionnel à la force électromotrice de la pile et à sa consommation utile en zinc. Si donc on considère un courant d'une intensité telle que la consommation utile en zinc par seconde soit égale à un équivalent de zinc; si de plus on choisit convenablement ses unités, la force électromotrice sera égale à la quantité de

travail moteur et à la quantité de travail résistant engendré par la pile et évalués en calories. Ou ce qui vaut mieux : *La puissance électromotrice d'une pile est égale à la somme totale des quantités de puissance vive qui y sont rendues disponibles par la dissolution d'un équivalent de métal dans chaque élément.*

Restait à vérifier par l'expérience ces déductions de la théorie. Les recherches calorimétriques de M. Favre fournissaient de précieux termes de comparaison qui ont été mis à profit dans un premier travail, pour lequel M. Troost a bien voulu me prêter son concours, et dont les résultats ont été communiqués à l'Institut, dans les séances du 12 avril et du 17 mai 1858. Voici les résultats de ce travail exécuté en commun.

Notre premier soin a été de fixer convenablement nos unités. Or, dans la formule $i = \frac{A}{\rho}$, d'où $A = i\rho$, A dépend du choix et de l'unité du courant et de l'unité de résistance. L'unité du courant a bien été choisie en partant de la quantité de zinc évaluée en équivalent qui est consommée par unité de temps ; mais le choix de l'unité de résistance est complétement arbitraire. Si donc nous voulions exprimer Q en calories, il nous fallait faire intervenir un coefficient à déterminer, et poser $Aa = Q = ai\rho$. Dans la pratique, la question peut dès lors se simplifier, i et ρ rester complétement arbitraires, sauf, pour chaque cas, à déterminer convenablement a. C'est à la pile de Smée que nous avons eu recours pour cette détermination.

Je crois inutile de revenir sur la méthode que nous avons employée pour mesurer les forces électromotrices ; c'est celle dont j'ai toujours fait usage, et qui se trouve suffisamment développée dans les mémoires précédents. La pile de Smée nous a donné :

I. — *Un élément platine platiné, zinc amalgamé, acide sulfurique étendu.*

∞	251,5		
$\rho + 189,8$	168,3	$i = 83,15$	
$\rho + 151,0$	210,1	$i' = 41,4$	
$\rho + 189,8$	168,4		$A = 21534$
∞	251,5		
∞	251,5		
$\rho + 189,8$	168,3	$i = 83,15$	
$\rho + 341,0$	199,0	$i' = 52,5$	
$\rho + 189,8$	168,4		$EA = 21525$
∞	215,5		E moyen $= 21530$

Or, d'après M. Favre, Q = 18796 pour la pile de Smée ; donc :

$$a = \frac{18796}{21530} = 0,873.$$

Parmi les données calorimétriques de M. Favre, celles qui forment l'ensemble le plus complet au point de vue qui nous occupe, sont les chaleurs de combinaison des acides avec les bases. C'est donc par elles que nous avons commencé.

Nous avons essayé d'abord de combiner l'acide sulfurique et la potasse, en les séparant par un vase poreux et plongeant des lames de platine dans l'acide et l'alcali. Le courant étant trop faible, nous l'avons renforcé par un élément Bunsen. Mais chaque fois qu'un dégagement d'oxygène naissant a lieu dans une liqueur acide ou alcaline, des réactions secondaires et variables ont lieu, qui troublent les résultats. La méthode qui nous a le mieux réussi, a consisté à remplacer la lame de platine positive par une lame de zinc amalgamé qui se dissout dans la potasse. C'est une nouvelle action qui s'ajoute à l'autre, mais qui reste constante. La pile ainsi montée se suffit à elle-même, et jamais la quantité de zincate formée

ne peut troubler l'action de l'acide sur la potasse qui imprègne les parois du vase poreux.

Dans cette pile, l'action se décompose en deux parts : 1° double décomposition du sulfate d'eau et de l'hydrate de potasse ; 2° substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse. La somme des caloriques spécifiques de ces deux actions chimiques est égale à la force électromotrice de la pile. Celle-ci, dans nos expériences a été trouvée égale à $32630 \times 0,873 = 28486$. De plus, d'après les expériences de M. Favre, la double décomposition d'un équivalent d'hydrate de potasse et de sulfate d'eau dégage 16083 ; la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse doit donc en dégager de son côté $28486 - 16083 = 12400$. Si nous montons d'autres piles semblables à la précédente, mais dans lesquelles l'acide sulfurique aura été remplacé par un autre acide non attaquable par l'hydrogène ; que nous désignions par Q les forces électromotrices, en calories, de ces nouvelles piles, nous aurons, pour l'action Q_1 de la potasse sur l'acide, $Q_1 = Q - 12400$.

D'après ce qui précède, la marche suivie par nous est la suivante. Nous admettons comme vraie la loi en discussion, nous empruntons à M. Favre deux de ses données pour déterminer la valeur de nos constantes. Celles-ci connues, nous déterminons par la pile seule les chaleurs spécifiques de combinaison des acides avec la potasse. Si la loi est vraie, les résultats obtenus doivent être d'accord avec ceux déduits de ses observations calorimétriques, du moins dans la limite de précision que comportent les deux méthodes. Les deux tableaux suivants contiennent en regard ces deux séries de déterminations.

Des quantités de travail moléculaire, exprimé en calories, produites par la combinaison d'une proportion d'alcali en dissolution étendue avec une proportion d'acide étendu.

II. — *Potasse.*

Acides.	Résultats fournis par le calorimètre.	Résultats fournis par la pile.
Sulfurique.....	16083	16083
Chlorhydrique. .	15665	15697
Bromhydrique .	15510	15525
Iodhydrique ...	15698	15608
Oxalique......	14156	14226
Tartrique	13425	13508
Acétique......	13973	13955

III. — *Soude.*

Sulfurique.....	16120	16120
Chlorhydrique. .	15273	15408
Bromhydrique. .	15159	15186
Iodhydrique ...	15090	14968
Acétique......	13600	13670
Citrique	13178	13200
Formique	13308	13267

Le premier nombre 16083 du premier tableau nous avait servi à calculer la chaleur dégagée par la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse, et que nous avons prise égale à 12350. Le premier nombre 16120 du deuxième tableau nous a donné de même 12368 pour la chaleur de substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de soude.

Les nombres que nous avons obtenus par la pile ne diffèrent de ceux que M. Favre a déduits de ses résultats calorimétriques que de quantités comprises dans les limites d'incertitude de notre procédé. Une étude prolongée de la pile m'a permis, depuis, de resserrer beaucoup plus ces limites

d'incertitude. Je n'ai pas cru cependant devoir reprendre ces expériences, parce que des incertitudes du même ordre pèsent sur les résultats de MM. Favre et Silbermann ; j'en citerai seulement deux exemples :

Chaleur dégagée par la combinaison d'un équivalent de potasse avec

1 équivalent d'acide sulfurique.	1 équivalent d'acide acétique.
15622	13907
15600	13968

2 équivalents d'acide sulfurique.	2 équivalents d'acide acétique.
15632	13841
15674	13715
15646	13912
15590	

Je me hâte d'ajouter que les nombres qui précèdent ne sont pas ceux qui ont été directement obtenus par MM. Favre et Silbermann, qui opéraient sur 1 gramme, et non sur un équivalent de chaque substance essayée. Leurs résultats ont dû être multipliés par l'équivalent de l'alcali, ce qui nécessairement multiplie l'erreur. Dans le calcul des forces électromotrices, il intervient des facteurs d'un ordre encore plus élevé ; mais la précision que l'on peut apporter dans la détermination des données de ce calcul est telle, que la pile bien conduite devient incontestablement l'appareil calorimétrique le plus délicat que l'on puisse trouver dans les conditions où elle est applicable.

Les quantités de chaleur dégagées dans la combinaison des acides et des bases ne varient pas dans des limites très étendues ; il fallait voir ce que devient dans d'autres conditions la concordance relative des résultats fournis par les deux méthodes.

IV. — *Zinc.*

1° Une pile de Smée, montée acide chlorhydrique, zinc amalgamé, platine platiné, nous a donné

$$Q = 18626$$
$$Q = 18618$$
Moyenne..... $Q = 18622$

MM. Favre et Silbermann, en dissolvant directement du zinc non amalgamé dans de l'acide chlorhydrique, n'ont obtenu que 16373. La différence 2249 est due en partie à l'amalgamation du zinc ; mais il faut certainement aussi la chercher dans une condition de leurs expériences qui nous est inconnue. Cet écart dès le début va se reproduire dans la plupart des résultats suivants :

2° La décomposition du chlorure de zinc par 2 éléments Bunsen nous a donné d'autre part :

2 éléments seuls,

$$Q = 103533.$$

2 éléments et l'auge,

$$Q' = 41537$$
$$Q' = 41534$$
Moyenne.......... 41536

Le travail négatif de décomposition du chlorure de zinc est donc :

$$Q - Q' = 62000 \qquad \text{F et S } 56667.$$

3° Dans la pile de Smée il y a substitution du zinc à l'hydrogène dans l'acide chlorhydrique :

$$Cl\frac{Zn}{H} = 18622$$
$$Cl\,Zn = 62000$$
d'où
$$Cl\,H = 43378 \qquad \text{F et S } 40192.$$

Le nombre 40192 a été obtenu par MM. Favre et Silbermann en combinant directement le chlore à l'hydrogène, ce qui leur a donné 23783, puis en dissolvant de l'acide chlorhydrique sec dans de l'eau distillée, ce qui leur a donné 16409, et en faisant la somme de ces deux nombres. Or, quand on considère combien il est difficile de dessécher complétement l'acide chlorhydrique gazeux, on peut admettre que le nombre 16409 est un peu faible. Nos résultats précédents le porteraient à 19600.

4° La formation du chlorure de zinc peut se décomposer en plusieurs parties distinctes : l'oxydation du zinc et l'hydratation de l'oxyde, résultant de la décomposition de l'acide chlorhydrique hydraté, et la double décomposition de l'hydrate d'oxyde de zinc et de l'acide chlorhydrique hydraté. Nous aurons ainsi :

$$\text{ZnO,HO} + 8307 = 62000$$

d'où

$$\text{ZnO,OH} = 53693 \qquad \text{F et S } 47744.$$

Mais si à ce dernier nombre 47744 nous ajoutons la différence 19600 — 16409 = 3191, il vient, F et S 50935, qui ne diffère de notre nombre 53693 que d'une quantité à peu près égale à l'écart des nombres 18622 et 16373.

D'après la manière même dont MM. Favre et Silbermann ont opéré, l'écart entre les nombres 62000 et 53693 serait la somme des deux précédents.

V. — *Cuivre.*

Une pile montée protochlorure de cuivre, cuivre, acide chlorhydrique, zinc amalgamé, nous a donné :

$$Q = 23560$$

$$Q = 23431$$

$$\text{Cl}\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}^2} = 23496$$

$$\text{ClCu}^2 = 38504.$$

La même expérience faite sur le bichlorure de cuivre, donne

$$ClCu = 34062 \qquad \text{F et S } 34500.$$

VI. — *Fer.*

MM. Favre et Silbermann donnent pour le chlorure de fer dissous, 53350.

Une pile montée fer, acide chlorhydrique, platine platiné, nous a donné :

$$Q = 4063$$

$$3994$$

$$Cl\frac{Fe}{H} = 4028$$

$$ClFe = 47406$$

Or, l'affinité du fer dépend essentiellement de l'état moléculaire du métal. Dans un travail ultérieur dont les résultats sont compris dans le mémoire suivant, j'ai trouvé pour la combinaison du fer avec SO^4.

Fer naissant sur mercure	72180
Fer naissant sur fer en grumeaux adhérents	62820
Tôle anglaise	53440
Tôle des Ardennes	53520
Tôle d'acier trempé doux	53940

Et avec l'acide chlorhydrique :

Tôle d'acier trempé doux	48160
Tôle des Ardennes	48400
Tôle anglaise	48700

Le fer sur lequel auraient opéré MM. Favre et Silbermann serait du fer très pur et très doux.

VII. — *Plomb.*

Une pile montée plomb, chlorure de plomb, zinc amalgamé, acide chlorhydrique, nous a donné :

$$Q = 11475$$
$$11366$$
$$Cl\frac{Zn}{Pb} = 11422$$
$$Cl\,Pb = 62000 - 11422 = 50579.$$

Ce nombre est un peu trop fort à cause de l'acide chlorhydrique qui imprégnait le chlorure de plomb. Le nombre exact est :

$$ClPb = 49820.$$

MM. Favre et Silbermann ont trouvé 44730 en dissolvant de l'oxyde de plomb anhydre dans l'acide chlorhydrique. En admettant la correction que nous avons indiquée plus haut sur l'acide chlorhydrique, ce nombre deviendrait 47922, très rapproché du mien.

Les nombres suivants

MD et T	F et S
ClK = 88646	97090
ClNa = 88851	94325

ne peuvent être comparés entre eux, attendu que nous avons opéré sur des amalgames, tandis que MM. Favre et Silbermann ont opéré sur les métaux libres.

Les comparaisons qui précèdent me paraissent fournir une démonstration suffisante de la loi suivante fournie par la théorie.

La puissance électromotrice d'une pile est exactement proportionnelle :

1° *A la somme algébrique des travaux moléculaires spécifiques des combinaisons chimiques qui s'y produisent.*

2° *A la somme des travaux résistants que le courant subit dans son circuit ou en dehors de lui.*

3° *A la quantité de chaleur que ce même courant développe dans son circuit, les résistances extérieures au circuit étant supposées nulles, et les actions chimiques produites accidentellement ou normalement entrant dans l'expression de la puissance électromotrice.*

4° *Proportionnelle enfin à la quantité de chaleur qui provient des travaux moléculaires des combinaisons effectuées.*

Ces quatre propositions ne forment en réalité qu'une seule et même loi. Dans la pile de Smée, par exemple, la substitution de Zn à H rend disponible une quantité de puissance vive équivalente à 18 796 calories : c'est la puissance électromotrice de la pile. Cette puissance vive se manifeste dans le circuit sous forme de mouvement électrique ; ce mouvement éprouve des résistances dont l'effet est de transformer graduellement la puissance vive électrique en puissance vive calorifique ou chaleur. Quand rien n'est consommé au dehors, l'équivalence est rigoureuse entre le travail chimique spécifique ou la puissance électromotrice de la pile et la chaleur dégagée dans le circuit par le courant provenant de la dissolution utile d'un équivalent de zinc.

Une autre manière de vérifier la même loi consiste à l'admettre résolûment, à l'appliquer dans tous les cas où son application est possible, et à soumettre les résultats obtenus à toutes les comparaisons que la physique et la chimie permettent d'établir. C'est ce que nous avons fait M. Troost et moi, dans le travail dont je donne en ce moment l'analyse et dont les résultats sont renfermés dans le tableau suivant.

On remarquera des différences sensibles entre ces résultats et ceux qui ont été publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* ; c'est que dans nos premiers calculs nous étions partis du nombre 18456 pour la puissance électromotrice de la pile de Smée, au lieu de 18796, et que nous avions négligé de tenir compte de l'influence des variations de température. J'ai donc dû reprendre tous les calculs ; toutefois les corrections dues à la température conservent un peu d'incertitude parce que cette température n'a pas été notée d'une manière assez régulière. J'ai repris ce travail ultérieurement et dans de meilleures conditions ; néanmoins les nombres qui suivent présentant déjà un assez grand degré d'approximation et ne m'appartenant pas à moi seul, j'ai cru ne pouvoir pas les laisser de côté.

Tableau des quantités de travail moléculaire spécifique exprimé en calories produites dans la formation des chlorures métalliques dissous.

		ClM^2	ClM	$ClM^{\frac{2}{3}}$
	Hydrogène	»	43378	»
	Potassium	»	88646	»
	Sodium	»	88851	»
(*)	Aluminium	»	»	53080
(*)	Manganèse	»	49400	»
(*)	Fer	»	47406	40040
(1)	Cobalt	»	55035	»
(1)	Nickel	»	54614	»
	Zinc	»	62000	»
	Cadmium	»	55954	»
	Etain	»	48900	»
	Plomb	»	50577	»
	Bismuth	»	»	37764
	Antimoine	»	»	36424
	Cuivre	38500	34062	»
	Mercure	35676	32030	»
	Argent	»	33810	»
	Palladium	»	37785	»
	Platine	»	27364	»
	Or	»	»	13124

Les nombres contenus dans ce tableau ne sont pas tous

également comparables. Les uns ont été obtenus en décomposant le sel correspondant par la pile ; le métal obtenu était à l'état naissant, surtout s'il était reçu sur le mercure qui empêchait son agrégation ; d'autres ont été obtenus en attaquant le métal amalgamé. Dans ces deux cas, la comparaison est possible ; mais certains métaux ont été attaqués à l'état métallique : tels sont l'aluminium, le manganèse, le fer. Les résultats obtenus pour ces métaux sont trop faibles de toute la quantité de puissance vive qu'ils perdent en passant de l'état de métal naissant à l'état de métal agrégé compacte. Or, cette quantité de puissance vive dépasse 20 000 calories pour le fer, et quoiqu'un peu moindre, elle est encore très considérable pour le manganèse et l'aluminium. Ces trois métaux seraient donc classés beaucoup trop bas d'après les nombres qui leur correspondent dans le tableau ci-dessus.

La même observation s'applique au cobalt et au nickel, qui ont bien été réduits de leur chlorure, mais qui ont été reçus sur une lame de platine où ils ont pris déjà un certain degré de cohésion. Toutefois la différence est moins grande pour ces deux derniers métaux.

A part ces restrictions qui sont d'ailleurs confirmées par les données de la chimie et qui disparaîtront dans le mémoire suivant, nous voyons que les rapports des travaux spécifiques de chloruration des métaux représentent assez exactement les rapports des affinités de ces métaux pour le chlore.

Je puis donc ajouter :

5° *Les affinités chimiques des corps sont proportionnelles aux quantités de puissance vive ou de chaleur qui résultent de leurs combinaisons chimiques par équivalent.* Cette conclusion ressortira plus nette encore du mémoire suivant, où la pile sera livrée à ses seules ressources, et pour lequel je n'emprunterai à M. Favre qu'un seul nombre, 18796.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

De l'emploi de la pile comme appareil calorimétrique.

La pile, dans les conditions très nombreuses où elle est applicable, forme l'appareil calorimétrique le plus délicat et le plus précis qui soit entre les mains du physicien. Elle permet d'opérer sur quelques milligrammes de matière ; mais, par cela même, elle exige les plus grandes précautions dans son emploi. Aussi, depuis Ohm et Fechner jusqu'à M. du Moncel, voyons-nous les physiciens revenir presque périodiquement sur la variabilité des constantes de la pile, qui dès lors ne seraient plus des constantes. Si dans une pile de Smée en activité on venait à jeter quelques fragments de sulfate de cuivre, nul ne se croirait en droit d'admettre que les constantes de la pile de Smée aient varié; la pile aurait changé de nature. Or, ce sont des faits de ce genre qui se produisent dans les piles ordinaires en service courant : tout y est perpétuellement mobile, nature des liqueurs, température de la pile et de son circuit, état des surfaces, etc. Qu'en se plaçant au point de vue industriel et pratique, on admette la variation des constantes de ces piles, je le conçois. Au point de vue scientifique je ne puis m'y résoudre. Chaque fois que dans mes piles une variation se produit, j'en recherche la cause, et généralement je la trouve et l'écarte.

De quelque façon qu'on s'y prenne, la mesure de la puis-

sance électromotrice A d'une pile ne donne qu'un nombre proportionnel à la somme totale des travaux moléculaires spécifiques qui s'y produisent, proportionnel par conséquent à la quantité de chaleur Q, qui est la représentation de ce travail. Je pose donc $A = \frac{Q}{a}$, a étant un paramètre dépendant des unités adoptées et qu'il faut déterminer par une expérience directe.

C'est à la pile de Smée, la plus simple de toutes et la plus facile à replacer dans des conditions identiques, que je me suis adressé pour la fixation de a. La pile de Smée, d'ailleurs, est la seule qui ait été l'objet d'expériences calorimétriques directes de la part de MM. Favre et Silbermann. Je laisse ici de côté et l'unité du courant, et l'unité de résistance. Ces unités peuvent être quelconques; pourvu qu'elles restent invariables, elles viennent se noyer dans le paramètre a, qui reste lui-même invariable.

Or, plus de 500 déterminations de la force électromotrice de piles de Smée placées dans des conditions variables ne m'ont pas donné dix résultats concordants. Je me serais donc trouvé arrêté dès le début de mon travail, si je n'avais pu discerner et éliminer les causes de ces écarts, causes qui pourraient se reproduire avec plus ou moins d'activité dans une pile quelconque. Il m'est donc indispensable de commencer ce mémoire par une discussion complète de la pile de Smée, et par l'indication des causes d'erreur qui peuvent influencer la mesure de sa puissance électromotrice.

La méthode que je préfère à toute autre dans l'évaluation des puissances électromotrices est la méthode primitive adoptée par M. Pouillet. C'est de toutes incontestablement la plus simple, et sa précision n'est limitée que par le degré de précision apporté dans la mesure des déviations de l'aiguille aimantée ; aussi a-t-elle été employée par les principaux

physiciens avec des modifications plus ou moins heureuses, mais qui n'en changent pas le caractère principal.

ρ étant la résistance réduite et fixe de la pile, et r une résistance additionnelle connue, je pose :

$$i = \frac{1}{a}\,\frac{Q}{\rho} \qquad i' = \frac{1}{a}\,\frac{Q}{\rho + r}$$

d'où

$$\frac{Q}{a} = \frac{ii'r}{i - i'}.$$

ρ disparaît, tout porte sur les intensités du courant i et i' et sur la résistance additionnelle r.

Toutefois il est bien évident que cette dernière formule n'est vraie qu'à la condition que ρ garde même valeur dans les deux observations.

1° *Influence de la température de la pile.*

Il faut donc d'abord que la température de la pile n'ait pas varié sous l'influence du courant pendant la durée totale de l'expérience. Mes piles sont renfermées dans des vases de verre à parois minces plongeant dans un réservoir plein d'eau; l'intensité des courants y est toujours faible; enfin les expériences sont croisées pour plus de sécurité.

2° *Influence du dépôt gazeux effectué sur la lame négative par l'action du courant.*

Une bonne partie de la résistance ρ est due généralement au dépôt d'hydrogène qui a lieu sur le métal négatif de la pile. Il faut qu'elle soit annulée, ou du moins qu'elle soit indépendante de l'intensité du courant. Le platine platiné

satisfait très bien à cette condition. On s'en assure en mesurant $\frac{Q}{a}$ à l'aide d'intensités i et i' que l'on fait varier dans d'assez grandes limites, ce à quoi on arrive par des changements convenables apportés à ρ à l'aide de conducteurs métalliques supplémentaires. Toute autre chose égale d'ailleurs, $\frac{Q}{a}$ reste constant quand le métal négatif est du platine platiné ou du charbon des cornues bien pur, comme je l'ai montré dans mon cinquième mémoire. Il varie beaucoup, au contraire, quand on emploie du platine blanc, de l'argent, de l'or, du mercure, du cuivre.... Le platine platiné doit être préféré à tout autre, à cause de sa pureté, pour le dégagement d'hydrogène. Il faut avoir recours au charbon des cornues pour le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène et même l'oxygène. Les dimensions de ces lames sont sans importance quand il n'y a pas d'air condensé à leur surface ou dissous dans la pile.

3° *Influence de la température du circuit.*

Les deux conditions qui précèdent suffisent pour assurer la constance de $\frac{Q}{a}$ pendant la durée d'une série d'expériences; mais si la température a changé d'une manière notable d'une série à l'autre, les résultats obtenus ne seront plus comparables entre eux, parce que dans l'expression $\frac{Q}{a} = \frac{ii'r}{i - i'}$, r aura varié en valeur absolue, quoique son expression numérique reste la même. Il faut donc que le coefficient d'accroissement de conductibilité de r avec la température soit exactement connu, et qu'on apporte à la valeur de r les cor-

rections relatives aux variations de température. Dans tout ce qui suit,

$$r = 100\,(1 + 0{,}00249\,t);$$

les trois conditions qui précèdent étant remplies, toute variation de $\frac{Q}{a}$ porte sur Q, et indique un changement réel dans la puissance électromotrice de la pile. Voici les principales causes qui peuvent amener ce changement.

1° *Influence des gaz dissous dans la pile.*

Une des causes les plus importantes de la variation de la pile de Smée et de la plupart des autres piles provient de l'air qui s'y dissout. Le zinc et le platine étant hors de l'eau acidulée, si l'on vient à faire plonger cet élément dans l'acide, on voit apparaître un courant d'une grande énergie relative qui décroît graduellement jusqu'à ce que l'hydrogène apparaisse en bulles sur le platine et même assez longtemps après. Cette apparition d'hydrogène est très lente à se produire quand la résistance du circuit est grande. Après que le dégagement est bien établi, si l'on interrompt le circuit quelques minutes et qu'on le rétablisse, l'apparition des bulles d'hydrogène est au contraire rapide, et la variation du courant peu marquée. Ce dernier effet se reproduit lorsque le platine platiné n'ayant pas servi a été plongé dans l'acide, et ainsi placé sous le vide pendant un temps assez long pour que le dégagement du gaz qui apparaît à sa surface ait eu le temps d'arriver à sa fin. Ces phénomènes ont une explication facile. L'air atmosphérique se condense à plusieurs atmosphères sur tous les métaux en contact avec lui. L'immersion de ces métaux dans l'eau ne fait pas disparaître ce gaz. Il suffit, pour s'en assurer, de prendre une lame métallique quel-

conque, de la laisser séjourner quelques heures dans de l'eau, et de placer ensuite le tout dans le vide. Il faut plusieurs heures avant que tout dégagement gazeux ait cessé. Or tant qu'il reste de l'oxygène sur le platine, au lieu d'une pile de Smée, on a une espèce de pile de Grove, zinc et oxygène, dont la puissance électromotrice est deux ou trois fois plus grande que celle de la pile de Smée.

L'affaiblissement graduel de la pile se prolonge même beaucoup au delà du moment où toute trace d'oxygène a disparu sur le platine, lorsque l'eau acidulée n'a pas été primitivement purgée d'air. L'agitation que le dégagement du gaz produit dans la liqueur amène sans cesse au contact du platine des couches de liquide aérées, et par suite de l'oxygène. J'en ai cité déjà un exemple dans mon cinquième mémoire. En voici un second.

Dans une dissolution d'acide sulfurique pur étendue d'eau pure au dixième, j'ai plongé parallèlement une lame de zinc amalgamée et une lame de platine platiné. Rien n'a été fait pour purger d'air ni la dissolution, ni les lames. Après avoir établi les communications jusqu'à ce que l'hydrogène apparût abondamment sur le platine, j'ai mesuré la puissance électromotrice de la pile de cinq en cinq minutes. Voici les résultats que j'ai obtenus :

$$
\begin{aligned}
Q = {} & 19090 \\
& 18970 \\
& 18810 \\
& 18710 \\
& 18680
\end{aligned}
$$

Les deux premiers sont exagérés par la présence de l'oxygène dissous; le troisième est à très peu près juste; le quatrième et surtout le cinquième sont affaiblis par une autre cause qui commence à se manifester, et que nous allons examiner.

5° *Influence du sel de zinc formé.*

L'action du sulfate de zinc dissous dans la pile de Smée est inverse de la précédente. Tant que le sel n'arrive pas au platine, rien n'est changé. Le sel et l'acide, tous deux bons conducteurs, quoique à des degrés divers, sont tous les deux décomposés dans la proportion où ils conduisent ; mais la décomposition du sel de zinc se faisant dans la liqueur, elle est immédiatement suivie d'une recomposition ; sur le platine où se termine l'action définitive, il n'y a que dépôt d'hydrogène, et le travail moléculaire se réduit à la substitution de Zn à H dans SO^4,H, qui constitue un travail total constant. Mais que le sel de zinc touche le platine, du zinc sera réduit sur ce métal, et à $SO^4\frac{Zn}{H}$ se substituera en certaine proportion $SO^4\frac{Zn}{Zn}$, correspondant à un travail nul.

Il est très vrai que le zinc qui arrive sur le platine n'y reste pas, il se redissout immédiatement ; mais il se fait alors sur le platine une pile locale dont le courant ne profite pas au courant général ; l'intensité de ce dernier est la même que si le zinc restait en dépôt sur le métal négatif. En voici quelques exemples.

La pile de Smée précédente a été remontée à neuf avec une dissolution purgée d'air. Après quelques minutes d'activité continue, je trouve :

$$Q = 18800$$

Pendant l'action il s'est formé une très petite quantité de sulfate de zinc. La liqueur est agitée pour opérer le mélange. Il vient alors :

$$Q = 18560$$
$$18550$$

Je dissous dans la liqueur quelques décigrammes de sulfate de zinc pur :

$$Q = 17990$$

Je remonte la pile de la manière suivante. Un creuset de platine platiné forme le métal négatif; j'y verse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, préparation précédente, et j'y plonge verticalement la même lame de zinc amalgamé. Dès que le courant passe, des stries, dues au sulfate de zinc formé, coulent le long du zinc, descendent verticalement au fond du creuset, puis s'élèvent le long de ses parois internes aidées dans ce mouvement par l'ascension de l'hydrogène. Quelque faible que soit la quantité de sulfate de zinc formé, c'est donc sur le platine qu'elle se trouve. J'obtiens :

$$Q = 18090$$
$$18020$$

Un peu de sulfate de zinc a été ajouté et la liqueur agitée :

$$Q = 18060$$
$$17990$$

Malgré l'accroissement du sel de zinc, l'agitation a fait un peu remonter la pile, parce que la couche de sel en contact avec les parois du creuset de platine avait en réalité diminué.

Une nouvelle dose de sulfate de zinc a donné :

$$Q = 17740$$
$$Q = 17540$$

La millième partie à peine de l'acide sulfurique avait été consommée. L'effet est encore beaucoup plus prononcé lorsque, au lieu de sel de zinc, c'est un sel alcalin qui se

trouve au contact du platine. Ce sel est décomposé comme le sel de zinc, et il consomme encore plus de travail moléculaire pendant cette décomposition que ne le fait le sel de zinc, bien que le métal alcalin ne reste pas plus que le zinc sur le platine. Cette influence des sels en dissolution dans la pile est certainement la cause la plus active de l'affaiblissement graduel de toutes les piles et de la variation apparente de leurs constantes. On doit donc l'éviter avec le plus grand soin. On ne peut évidemment pas empêcher le zinc de se dissoudre, mais on peut empêcher son sel d'arriver jusqu'au platine. Le paragraphe suivant va nous montrer jusqu'où la précaution doit être poussée sur ce point.

6° *Influence de la nature de l'eau.*

Une pile de Smée, montée à la manière ordinaire avec une dissolution à 10 pour 100 d'acide pur dans l'eau pure, m'a donné :

$$Q = 18800$$

La même pile, montée avec le même acide dissous en même proportion dans de l'eau ordinaire de Paris au lieu d'eau distillée, m'a donné :

$$Q = 17850$$
$$17860$$

Cet abaissement si marqué de la valeur de Q tient évidemment aux substances salines qui sont contenues dans l'eau ordinaire.

7° *Influence du degré de pureté de l'acide.*

L'expérience précédente a été reprise en substituant de

l'acide sulfurique ordinaire du commerce à de l'acide pur dans l'eau ordinaire. J'ai trouvé :

$$Q = 18000$$
$$18040$$

Il y a eu accroissement dans la valeur de Q, dû sans doute aux traces de composés nitreux que contient l'acide ordinaire.

8° *Influence du degré de concentration de l'acide.*

Le degré de concentration de l'acide sulfurique exerce sur la puissance électromotrice de la pile de Smée une influence dont il est aisé de se rendre compte. C'est l'acide et non l'eau qui conduit et est décomposé. Or la décomposition de SO^4,H en SO^3,O et H entraîne l'absorption : 1° de la chaleur que dégage la combinaison de O avec H ; 2° de la chaleur que dégage la combinaison de SO^3 avec HO ; 3° de la chaleur que dégage la dissolution de SO^4,H dans l'eau. Les deux premières quantités de chaleur sont fixes ; la troisième varie avec le degré de concentration de l'acide.

Voici le tableau résumé des résultats que j'ai obtenus :

		gr.	
Eau, 100 grammes.	Acide SO^4,H :	1,17	Q = 18710
—		2,42	18760
—		3,79	18800
—		7,22	18800
—		15,80	19130
—		25,07	19270
—		50,00	20310
—		100,00	20650

De 4 à 15 pour 100 d'acide, Q change extrêmement peu. C'est la proportion de 10 pour 100 que je crois la plus convenable et à laquelle je m'arrête.

9° *Influence de la nature et de l'état du zinc.*

Chacun sait que le zinc amalgamé donne des piles plus fortes que le zinc non amalgamé. La différence tient surtout à ce que le zinc amalgamé est dans un état de désagrégation qui a déjà exigé l'emploi d'un certain nombre de calories qu'il devient inutile de lui fournir, et qu'il faut au contraire retrancher du travail de combinaison du zinc avec l'acide lorsque le zinc n'a pas été amalgamé à l'avance. L'état de l'amalgame n'est pas non plus sans importance, et il en est de même de la nature du zinc.

Une pile de Smée montée avec une dissolution à 10 pour 100, et une lame de zinc pur amalgamé, et dont l'amalgame était cristallin sans excès de mercure, m'ayant donné :

$$Q = 18800$$

une pile montée avec la même dissolution et une lame de zinc ordinaire du commerce amalgamée, l'amalgame dans le même état, m'a donné :

$$Q = 19000$$

Ce nombre varie avec l'échantillon de métal employé.

En remplaçant le zinc amalgamé par un amalgame liquide de zinc pur placé au fond de ma cloche A, j'ai au contraire obtenu les résultats suivants :

Q =	18559
	18556
	18557
Moyenne.....	18557

Un bâton de zinc pur amalgamé très récemment avec excès de mercure m'a donné de même :

	Q = 18546
	18538
Moyenne.....	18542

Ces deux moyennes ne diffèrent que dans les limites des erreurs possibles des expériences.

10° *Influence des vases poreux.*

La nécessité d'empêcher le sel de zinc d'arriver au contact du platine m'a fait revenir aux vases poreux ; mais toutes les fois que j'ai opéré sur des vases de terre cuite, j'ai eu beaucoup de peine à obtenir des résultats concordants. Ces vases doivent être lavés avec le plus grand soin et pendant longtemps à l'eau acidulée, placés pendant plusieurs heures dans le vide, et ne servir qu'une fois, parce qu'il est presque impossible de les débarrasser du sel de zinc dont ils s'imprègnent. Je préfère donc de beaucoup faire usage de baudruche, que j'attache avec un fil blanc de lin ou de coton à l'extrémité d'un tube de verre.

Une baudruche prise sur un vieux ballon ayant servi plusieurs années à contenir de l'hydrogène m'a donné avec une lame de zinc amalgamé :

$$Q = 18590$$

Je devais m'y attendre ; mais cette baudruche, ayant été lavée avec soin, m'a donné :

$$Q = 18800$$

Une baudruche simple, achetée fraîche chez le charcutier,

lavée à l'eau, étalée humide sur une toile cirée et séchée sans autre préparation, m'a donné :

	Q = 18820
	18790
Moyenne.....	18800

Lorsqu'on a égard aux nombreuses causes perturbatrices qui précèdent et qu'on les évite, on obtient des résultats qui concordent dans la limite de précision de la méthode, limite que je ferai bientôt connaître.

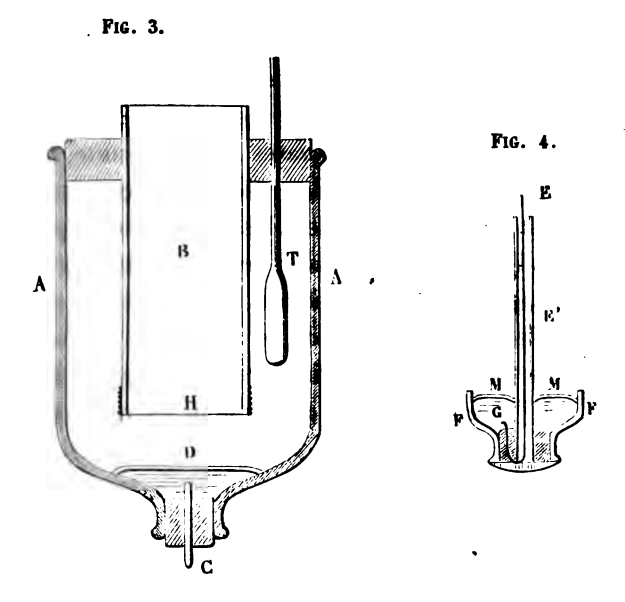


FIG. 3.

FIG. 4.

Voici comment je monte ordinairement mes piles de Smée. Une cloche A, de 5 centimètres environ de diamètre sur 8 de hauteur (fig. 3), a sa tubulure fermée par un bouchon de liége recouvert d'une couche de cire à cacheter rouge et traversé par un fil de platine C. Cette cloche est posée sur un godet plein de mercure dans lequel plonge le platine.

Dans la cloche est suspendu par un bouchon de liége verni un tube de verre B dont l'extrémité inférieure est fermée par une baudruche. Je remplis la cloche aux deux tiers d'eau acidulée. Je verse également de l'eau acidulée dans le tube de verre, de manière que le liquide s'y élève de 1 à 2 centimètres au-dessus de son niveau extérieur. Le tout est placé sous le vide, les liqueurs sont renouvelées et remises sous le vide, puis une dernière fois l'eau acidulée du tube est remplacée par une dissolution semblable purgée d'air à l'avance.

Lorsque je veux monter cette pile à la manière ordinaire, je suspends à deux pinces montées sur un pied une lame de zinc pur amalgamé et une lame de platine platiné, et je les descends dans l'acide de manière que le platine plonge dans le tube de verre et le zinc en dehors. A cet effet, le bouchon qui porte le tube a été coupé sur un côté. Lorsque je veux substituer l'amalgame de zinc au zinc amalgamé, je supprime la lame de zinc, et je verse l'amalgame au fond de la cloche de manière qu'il recouvre le fil de platine, qui devient alors le pôle négatif. Dans les deux cas, le platine a été purgé d'air par le vide.

Je vais transcrire ici le détail de l'une des expériences faites avec cette pile, montée de la première manière avec une lame de zinc amalgamé, et qui m'ont servi à déterminer la valeur de mon paramètre *a*.

$t = 10°,6$ $r = 102,639$

∞	249,7	
$\rho + r$	179,1	$i = 120,6$
ρ	129,1	$i' = 70,7$
$\rho + r$	178,9	
∞	249,7	

La valeur de r, ramenée à l'unité normale, est :

$$r = 28,596\,(1 + 0,00249\,t).$$

L'intensité du courant ramenée à l'unité normale est de même $I = 5,235\,i$. Pour simplifier les calculs, je supprime cette dernière correction, qui n'est peut-être plus exacte en ce moment, des réparations faites à mon laboratoire m'ayant forcé de déplacer ma boussole. Je pose également $r = 100\,(1 + 0,00249\,t)$, ce qui, pour la température 10°,6, devient $r = 102,64$.

Les corrections négligées sont englobées dans le calcul suivant de a. Je pose donc :

$$\frac{Q}{a} = \frac{120,6 \times 70,7 \times 102,64}{120,6 - 70,7} = 17537,$$

d'où, en prenant $Q = 18796$,

$$a = 1,0719.$$

La moyenne de plusieurs opérations de ce genre est 1,0716. Reste à déterminer la limite de précision des expériences. La lecture des déviations se fait à 0,1 près. Je vais forcer de 0,1 la déviation la plus grande et diminuer de 0,1 la déviation la plus faible. Il vient ainsi :

$$\frac{Q}{a} = \frac{120,7 \times 70,6 \times 102,64}{120,7 - 706} = 17458.$$

La différence est de 80, soit de $\frac{1}{200}$. Les erreurs sont très souvent moindres, quelquefois plus fortes lorsque la boussole est trop agitée. Il faut alors multiplier les expériences, qui deviennent assez laborieuses parce qu'il faut en même temps renouveler les liqueurs. Du reste, si l'on examine les résultats obtenus avec les plus grands soins par MM. Favre et Silbermann, on y trouve même degré d'incertitude. La com-

bustion de l'hydrogène a en effet donné à ces habiles physiciens :

34540
34413
34460
34570
34340
34442

Moyenne...... 34462 ou 34460

Dans tout le cours de ce mémoire, j'ai pris

$$Q=18796,$$

pour la pile de Smée, zinc pur amalgamé, platine platiné et acide sulfurique pur étendu de dix fois son poids d'eau distillée.

$$a=1,0716$$

Toutefois, lorsque je veux vérifier ma boussole, je préfère l'amalgame liquide de zinc pur au zinc pur amalgamé. Dans ce cas

$$Q=18362$$

a est resté sensiblement constant et égal à 1,0716 pendant tout le cours de l'année, hiver et été.

Dans les nombreuses déterminations que j'ai faites de la quantité de puissance vive ou chaleur rendue disponible ou consommée dans les actions chimiques provoquées par moi, le mode opératoire a varié suivant la nature des substances à l'étude. Toutes les fois que j'ai pu monter avec elles des espèces de piles de Smée ou de Daniell, je l'ai fait ; dans le cas contraire, j'ai formé avec elles des auges que j'ai introduites dans le circuit d'une pile aussi constante que possible, en partant de ce principe établi dans mon cinquième

mémoire, que la variation produite dans la puissance électromotrice de la pile par l'addition de l'auge, est la représentation exacte de la somme algébrique des travaux spécifiques ou des quantités de chaleur résultant des combinaisons chimiques effectuées dans cette auge. Dans ce cas, la pile qui m'a fourni le meilleur service, et que je recommande pour toutes les recherches analogues aux miennes, est une pile au sulfate de bioxyde de mercure. Un godet de charbon des cornues, de 10 centimètres de diamètre intérieur sur 7 de hauteur, contient un vase poreux de 7 centimètres de hauteur sur 3 à 4 de diamètre. A l'intérieur du vase poreux plein d'acide sulfurique au dixième plonge un bâton de zinc amalgamé ; à l'extérieur du vase poreux se trouve le même liquide dans lequel je verse quelques pincées de sel de mercure. Cette pile est d'une régularité remarquable dans sa marche ; son affaiblissement graduel et lent n'est dû qu'à la filtration du sulfate de zinc formé du vase poreux dans le vase de charbon. Pendant un service de quinze jours, et sans que je m'en sois occupé, sa puissance électromotrice n'est descendue que de 37450 à 37165 ; un mois après elle était encore de 36284, et, ce qui est le plus important, c'est que ses variations accidentelles sont nulles, qualité qu'on ne retrouve ni dans la pile de Daniell, ni même dans la pile de Bunsen, du moins au même degré.

Le zinc et l'hydrogène étant les deux métaux qui me servent le plus fréquemment d'auxiliaires, c'est par eux que j'ai commencé mon travail. Afin d'abréger ce mémoire, je me contenterai de citer les résultats, renvoyant aux mémoires originaux déposés à l'Institut le lecteur qui serait désireux d'étudier les résultats bruts fournis par l'expérience et de faire la vérification des calculs.

ZINC.

Sulfate de zinc. — Du sulfate de zinc pur dissous dans de l'eau distillée a été décomposé par la pile ; le zinc a été recueilli dans du mercure pur placé dans le godet (fig. 4) ; l'oxygène se dégageait librement sur du charbon pur séparé du godet par une baudruche fixée à l'extrémité inférieure d'un tube de verre. La dissolution et le mercure ayant été préalablement purgés d'air par le vide, la perte de puissance électromotrice de la pile par l'introduction de l'auge dans le circuit a été de

	64480	
	64444	
Moyenne.....	64462	$SO^4Zn = 64462$

Des expériences citées dans mon cinquième mémoire donnent pour la résistance au passage du zinc ordinaire à l'amalgame de zinc 1210. Le zinc, ordinaire en lame donne donc, en se dissolvant dans l'acide, 1210 calories de moins que le zinc en amalgame, d'où je déduis pour le zinc ordinaire $SO^4Z = 63250$.

Nitrate de zinc. — La même expérience faite dans les mêmes conditions sur le nitrate de zinc m'a donné :

	62413	
	62401	
Moyenne.....	62407	$AzO^6Zn = 62407$.

Chlorure de zinc. — Le chlorure de zinc a d'abord été traité comme les sels précédents, le chlore sur le platine, et m'a donnée

55682.

Comme le dégagement du chlore sur le platine était très

faible et nullement en rapport avec l'intensité du courant, que le platine platiné devait être attaqué par le chlore naissant, j'ai remplacé le métal par du charbon des cornues purifié par le chlore ; j'ai alors obtenu les résultats suivants :

62265
62293

Moyenne..... 62279 $ClZn = 62279$.

HYDROGÈNE.

Sulfate d'hydrogène. — Dans une première série d'expériences, j'ai opéré sur le sulfate d'hydrogène comme sur le sulfate de zinc, si ce n'est que le godet A était remplacé par une lame de platine platiné. J'ai obtenu ainsi les deux nombres suivants :

45293
45469

Moyenne..... 45381

Mais si la dissolution neutre de sulfate de zinc est peu favorable à la production de l'eau oxygénée, il n'en est plus de même de la dissolution acide de sulfate d'hydrogène. Il y avait donc dans cette expérience une cause d'erreur que j'ai dû éviter. Il suffisait pour cela d'absorber l'hydrogène par le zinc, et de substituer à l'auge une véritable pile de Smée dans laquelle, pour conserver les mêmes conditions expérimentales, le zinc amalgamé fût remplacé par un amalgame de zinc pur. J'ai ainsi obtenu les nombres suivants avec du zinc amalgamé :

18809
18800
18803

$$SO^4 \frac{Zn}{H} = 18812$$

et avec un amalgame pur de zinc :

$$\begin{array}{r} 18579 \\ 18550 \\ 18557 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4\frac{Zn}{H} = 18562$$

De ce dernier nombre je tire

$$SO^4H = 45910.$$

Nitrate d'hydrogène. — Cette dernière méthode a dû encore être modifiée pour le nitrate d'hydrogène, qui ne peut supporter le contact de l'hydrogène naissant. J'ai laissé la dissolution d'acide sulfurique étendu dans le tube de verre où plonge le platine platiné, et j'ai remplacé cette dissolution dans la cloche où est l'amalgame de mercure par une dissolution d'acide nitrique au dixième. Ce qui m'a donné les nombres :

$$\begin{array}{r} 17575 \\ 17566 \\ \hline \end{array}$$

$$AzO^6\frac{Zn}{H} = 17570 \qquad \text{d'où } AzO^6H = 44840$$

Dans cette expérience, l'acide sulfurique hydraté est bien décomposé ; mais il est reconstitué à mesure par l'hydrogène cédé par le nitrate d'hydrogène. L'action chimique se réduit en somme à la substitution de Zn à H dans AzO^6H. Et en effet, dans une pile de Smée montée avec l'acide chlorhydrique, je puis remplacer l'acide chlorhydrique du vase poreux dans lequel plonge le platine par de l'acide sulfurique sans modifier la puissance électromotrice de la pile.

Chlorure d'hydrogène. — Une pile montée amalgame de

zinc, chlorure de zinc, acide chlorhydrique, platine platiné, m'a donné :

18415
18426
18418

$$\mathrm{Cl}\frac{\mathrm{Zn}}{\mathrm{H}} = 18420 \qquad \text{d'où } \mathrm{ClH} = 43860.$$

MÉTAUX DE LA PREMIÈRE SECTION.

Les sels alcalins, alcalino-terreux et terreux, ont tous été traités de la même manière. Leur dissolution a été décomposée par un élément mercuriel, avec réception, d'une part, du métal dans du mercure pur; d'autre part, de l'acide sur un amalgame pur de zinc avec formation de sel de zinc.

POTASSIUM.

Sulfate de potassium. — La substitution du zinc au potassium m'a donné pour le sulfate de potassium :

— 26144
— 26078
— 26085

$$\mathrm{SO^4}\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{Zn}} = 26103 \qquad \text{d'où } \mathrm{SO^4K} = 90540.$$

Chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium donne dans les mêmes conditions :

— 25713
— 25760
— 25793

$$\mathrm{Cl}\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{Zn}} = 25765 \qquad \text{d'où } \mathrm{ClK} = 88150.$$

Nitrate de potassium. — Le nitrate de potassium m'a fourni des résultats assez concordants, mais évidemment inexacts d'après ceux qui précèdent :

— 16427
— 16416
— 16456

$$AzO^6\frac{K}{Zn} = 16433 \qquad \text{d'où } AzO^6K = 78720.$$

J'avais, antérieurement à ces dernières expériences, décomposé le nitrate de potasse par trois éléments sans intervention d'amalgame de zinc et en recevant l'acide et l'oxygène sur du platine platiné, et j'avais obtenu pour résultat moyen :

84867

L'excès 3152 de ce dernier nombre sur le précédent tient à l'oxygène qui se dissolvait dans la liqueur, et c'est pour éviter cet inconvénient que j'ai ultérieurement toujours absorbé l'oxygène naissant; mais dans l'un et l'autre cas le potassium naissant a dû réagir sur le nitrate, et le transformer partiellement en nitrite. Cet effet s'est reproduit avec tous les métaux alcalins. J'en citerai seulement un nouvel exemple dans la soude. Les résultats fournis par les nitrates alcalins doivent donc être laissés de côté.

SODIUM.

Sulfate de sodium. — Même opération que pour le sulfate de potassium.

— 25325
— 25300

$$SO^4\frac{Na}{Zn} = 25317 \qquad \text{d'où } SO^4Na = 89760.$$

Chlorure de sodium.

$$-\ 25007$$
$$-\ 25070$$

$$Cl\,\frac{Na}{Zn} = 25038 \qquad \text{d'où } ClNa = 87320.$$

Nitrate de sodium.

$$-\ 17194$$
$$-\ 17219$$

$$AzO^6\,\frac{Na}{Zn} = 17206 \qquad \text{d'où } AzO^6Na = 79900.$$

Même observation sur ce dernier nombre que pour le nitrate de potasse. Je ne reviendrai plus sur les nitrates alcalins.

LITHIUM.

Sulfate de lithium. — Je n'ai eu à ma disposition que du sulfate de lithine, que je dois à l'obligeance de M. Troost. La décomposition de ce sel avec réception du lithium sur le mercure m'a donné les résultats suivants :

$$-\ 23971$$
$$-\ 23985$$
$$-\ 23965$$

$$SO^4\,\frac{Li}{Zn} = 23974 \qquad \text{d'où } SO^4Li = 88450.$$

BARYUM.

Chlorure de baryum. — L'insolubilité du sulfate de baryte m'a forcé au contraire à limiter mes recherches au chlorure de baryum. Il en a été de même pour le strontium et le calcium.

La décomposition sur mercure du chlorure de baryum m'a donné :

$$\begin{array}{r} -21743 \\ -21772 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\,\frac{Ba}{Zn} = 21758 \qquad \text{d'où } ClBa = 84040.$$

CALCIUM.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium donne dans les mêmes conditions :

$$\begin{array}{r} -26987 \\ -27178 \\ -27073 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\,\frac{Ca}{Zn} = 27079 \qquad \text{d'où } ClCa = 89360.$$

STRONTIUM.

Chlorure de strontium. — J'ai obtenu de même pour le chlorure de strontium :

$$\begin{array}{r} -22835 \\ -22851 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\,\frac{Sr}{Zn} = 22843 \qquad \text{d'où } ClSr = 88090.$$

AMMONIUM.

Sulfate d'ammoniaque. — Ce sel, traité comme le sulfate de potasse, donne :

$$\begin{array}{r} -20600 \\ -20555 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4\,\frac{AzH^4}{Zn} = 20580 \qquad \text{d'où } SO^4AzH^4 = 85040.$$

Chlorure d'ammonium. — Comme le chlorure de potassium.

$$
\begin{array}{r}
-\ 20473 \\
-\ 20513 \\
\hline
\end{array}
$$

$$\mathrm{Cl}\,\frac{\mathrm{AzH^4}}{\mathrm{Zn}} = 20493 \qquad \text{d'où } \mathrm{ClAzH^4} = 82770.$$

Si nous comparons les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium aux sulfates correspondants, nous trouvons que les derniers l'emportent sur les premiers des quantités suivantes :

K	2390
Na	2440
AzH^4	2270
Moyenne.........	2370

En admettant que la même différence se reproduise pour les métaux alcalins dont je n'ai pu étudier qu'un sel, il viendrait :

	Sulfates.	Chlorures.
Potassium.............	90540	88150
Sodium...............	89760	87320
Lithium	88450	(86800)
Calcium	(91730)	89360
Strontium.............	(90460)	88090
Baryum	(86410)	84040
Ammonium...........	85040	82770

Malgré les chiffres qui précèdent, je n'ai pas cru devoir changer l'ordre de classification des métaux alcalins, parce que je ne les ai employés qu'à l'état d'amalgame, et qu'aux nombres précédents il faudrait ajouter la combinaison du métal avec le mercure.

MÉTAUX DE LA DEUXIÈME SECTION.

GLYCINIUM.

Je n'ai eu à ma disposition que du sulfate de glycine, que je dois à l'obligeance de M. Debray.

Sulfate de glycine. — Comme le sulfate de potasse.

$$\begin{array}{r} -\ 12718 \\ -\ 12702 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Gl^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 12710 \qquad \text{d'où } SO^4Gl^{\frac{2}{3}} = 77170.$$

MAGNÉSIUM.

Sulfate de magnésie. — Comme le sulfate de potasse.

$$\begin{array}{r} -\ 19569 \\ -\ 19475 \\ -\ 19605 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Mg}{Zn} = 19548 \text{ d'où} \qquad SO^4Mg = 84040.$$

Chlorure de magnésium. — Comme le chlorure de potassium.

$$\begin{array}{r} 18616 \\ 18643 \\ 18662 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl \frac{Mg}{Zn} = 18640 \qquad \text{d'où } ClMg = 80920.$$

La même dissolution de chlorure de magnésium a été également décomposée en recevant le magnésium sur le platine blanc au lieu de mercure. Les résultats ont été tout autres, parce que le métal s'agrége sur le platine, bien que

dans cet état il décompose encore l'eau assez rapidement. Les résultats obtenus sont :

— 5097
— 5219

$Cl\frac{Mg}{Zn} =$ 5158 d'où ClMg = 67440.

Différence.................. 15170.

Nous verrons se reproduire de nombreux exemples du même fait.

MANGANÈSE.

Sulfate de manganèse. — Comme le sulfate de potasse.

— 10520
— 10441

$SO^4\frac{Mn}{Zn} =$ 10530 d'où SO^4Mn = 74990.

Chlorure de manganèse. — Comme le chlorure de potassium.

— 10113
— 10210
— 10182

$Cl\frac{Mn}{Cl} =$ 10168 d'où ClMn = 72450.

Ce dernier nombre est bien éloigné de celui que nous avions trouvé, M. Troost et moi, 49400. C'est que dans notre travail en commun nous avions opéré sur du métal compacte, renfermant très probablement des métaux étrangers, que nous avons attaqué par l'acide chlorhydrique, tandis que dans celui-ci j'ai séparé de son chlorure du manganèse naissant sur du mercure qui ne lui permet pas de s'agglo-

mérer. Il n'existe pas de manganèse métallique dans les collections du lycée Bonaparte, et mes ressources sont tellement faibles, que je n'ai pu ni en préparer, ni m'en procurer. Je n'ai donc pu vérifier le nombre 49400. Mais nous verrons bientôt un fait exactement du même ordre se reproduire pour l'aluminium et surtout pour le fer. Pour montrer d'ailleurs combien est grande l'influence de l'état moléculaire du manganèse sur ses affinités chimiques, j'ai repris la décomposition de son chlorure en recueillant le métal réduit, non plus sur du mercure, mais sur une lame de platine, où il acquiert un premier degré d'agrégation. Comme dans l'expérience précédente faite sur le magnésium, je n'ai pas obtenu de résultats constants. Le manganèse déposé sur le platine décompose l'eau moins rapidement que le magnésium, mais cependant d'une manière très marquée; mais de plus il se forme un oxyde insoluble qui se répand en partie dans la liqueur et la trouble, en partie reste sur le platine, et met obstacle à l'agrégation du métal ultérieurement déposé, en sorte que le travail de ségrégation du sel croît d'une manière continue pour se rapprocher du nombre trouvé avec le mercure. Pareil effet n'a pas lieu avec ce dernier métal, l'amalgame de manganèse se conservant bien sous l'influence du courant.

Voici les résultats obtenus :

$Cl\frac{Zn}{Mn} = + 5540$	d'où $ClMn =$	56740
$- 3260$		65540
$- 4540$		66820
$- 5330$		67640

Le nombre 49400 n'a donc en lui-même rien qui doive surprendre; seulement il a dû dépendre du degré de pureté du métal essayé.

ALUMINIUM.

Sulfate d'alumine. — Comme le sulfate de potasse.

L'aluminium métallique s'amalgame difficilement ; cependant, quand on pose un morceau d'aluminium fondu sur du mercure, qu'on verse au-dessus de l'acide sulfurique étendu et qu'on place le tout dans le vide, on voit le mercure mouiller l'aluminium et en même temps l'action chimique se développer rapidement. Le mercure se recouvre de bulles d'hydrogène volumineuses et s'en détachant avec peine, et de plus des bulles très fines et très nombreuses se détachent de tous les points de l'aluminium lui-même. Une fois commencée, la réaction ne s'arrête plus à la pression ordinaire.

Dans la série des expériences que j'ai faites pour mesurer le travail spécifique de combinaison de $Al^{\frac{2}{3}}$ avec SO^4, le métal naissant, en arrivant au mercure, y était presque immédiatement attaqué ; de sorte qu'il se produisait sur ce mercure un dégagement très rapide de bulles d'hydrogène excessivement fines. Voici les résultats que j'ai obtenus :

— 5014
— 4971
— 4976

$$SO^4\frac{Al^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 4990 \qquad \text{d'où } SO^4Al^{\frac{2}{3}} = 69450.$$

La même expérience, faite en recevant l'aluminium sur une lame d'aluminium, m'a donné :

— 4096
— 4005

$$SO^4\frac{Al^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 4050 \qquad \text{d'où } SO^4Al^{\frac{2}{3}} = 68540.$$

Dans une troisième série d'expériences, j'ai attaqué l'aluminium substitué au zinc dans une pile de Smée. Un morceau d'aluminium fondu a été posé sur du mercure pur au fond de ma petite cloche; par-dessus j'ai versé de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique au dixième. Dans l'eau acidulée plongeait le tube à baudruche garni du même liquide et de son platine platiné. Dès que l'appareil ainsi monté a été placé dans le vide, l'attaque de l'aluminium a commencé, et non-seulement il apparut sur le mercure des bulles volumineuses et s'en détachant avec peine, mais l'aluminium lui-même a été le point de départ de bulles très fines et extrêmement nombreuses. La substitution du sulfate de zinc à l'eau acidulée n'a pas arrêté la réaction. La pile montée comme je viens de l'indiquer m'a donné :

$$\begin{array}{r} +\ 14570 \\ +\ 14528 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Al^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 14549 \qquad \text{d'où } SO^4Al^{\frac{2}{3}} = 60460.$$

La résistance de tout le circuit a été trouvée en même temps égale à 1,1.

Le même morceau d'aluminium a été fixé à l'extrémité d'une lame de platine et suspendu ainsi dans la cloche, le platine restant hors de l'eau acidulée. Le courant a été tellement affaibli par ce simple changement, que je n'ai pu mesurer la puissance électromotrice de la pile de Smée ainsi formée; j'ai dû forcer le courant en introduisant un couple mercuriel dans le circuit. Les résultats obtenus ont été alors :

$$\begin{array}{r} 15000 \\ 15290 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Al^{\frac{2}{3}}}{H} = 15140 \qquad \text{d'où } SO^4Al^{\frac{2}{3}} = 61040.$$

Les deux nombres 15000 et 15290 diffèrent notablement entre eux ; mais en calculant la résistance totale du circuit dans cette dernière série, je la trouve égale à 825, dans laquelle la part de la pile de Smée est à elle seule de 508 au lieu de 1,1, quoique le courant n'ait eu à traverser que la même colonne liquide. Ce fait, très remarquable déjà et qui va le devenir encore plus, avait cette conséquence que la différence $i - i'$, qui entre en dénominateur dans l'expression de $\frac{Q}{a}$, n'était que de 8 à 9 unités ; une erreur de 0,1 dans l'évaluation de cette différence est plus que suffisante pour produire l'écart observé plus haut.

Il y a là un phénomène anormal qui rend cette dernière détermination de 61040 fort incertaine.

L'adoption du nombre 15000 donnerait :

$$SO^4Al^{\frac{2}{3}} = 60900.$$

Enfin, en substituant dans la même pile une lame d'aluminium laminé à l'aluminium fondu, la résistance intérieure de cette pile monte de 508 à 1479. L'observation perd alors toute précision dans les conditions de mes expériences. J'en citerai un exemple :

∞	249,8		
$\rho + r$	221,3	$i = 29,5$	
ρ	220,3	$i' = 27,7$	
$\rho + r$	222,2		$A = 45400$
∞	249,8		

Si je suppose la moyenne i' en erreur de 0,05 et égale à 27,75, il vient $A = 46779$. Ces deux nombres doivent encore subir quelques transformations avant de donner $SO^4Al^{\frac{2}{3}}$. Dans ces conditions l'expérience devient impraticable.

Les affinités de l'aluminium pour SO^4 sont donc, en résumé :

Aluminium	naissant	sur mercure......	69450
—	—	sur aluminium......	68540
—	fondu.....................		60460

Elles sont toutes considérables. La résistance que l'aluminium oppose à l'oxydation est donc purement accidentelle ; elle tient à la résistance énorme que le courant éprouve à passer de l'aluminium à l'acide, à une espèce d'état passif du métal. Dès que cet état passif disparaît, l'attaque est vive. Il faut toutefois reconnaître que cet état est beaucoup plus persistant pour l'aluminium que pour le fer.

Chlorure d'aluminium. — Je n'ai pu opérer directement sur le chlorure d'aluminium, qui se décompose au contact de l'eau distillée. Je me suis adressé à l'aluminium fondu non passif dans l'acide chlorhydrique, et j'ai monté avec lui une pile de Smée, qui m'a donné :

$$\begin{array}{r}13046\\13098\\12964\\\hline\end{array}$$

$$Cl\frac{Al^{\frac{2}{3}}}{H} = 13003 \qquad \text{d'où } ClAl^{\frac{2}{3}} = 56860.$$

Or, la différence entre les nombres 69450 et 60460 fournis par l'aluminium naissant sur mercure et l'aluminium fondu, doit évidemment se retrouver intégralement ici. Nous avons donc, pour l'aluminium naissant sur mercure, $ClAl^{\frac{2}{3}} = 65850$. La différence $69450 - 65850 = 3600$ est supérieure à la différence moyenne 2370 trouvée pour les alcalis, ce qui explique l'instabilité du chlorure d'aluminium au contact de l'eau. La variation est inverse pour les sulfates instables.

CHROME.

Sulfate de chrome violet. — La décomposition du sulfate de chrome sur mercure m'a donné :

5059
4935
4780
4996

$$SO^4\frac{Cr^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 4943 \qquad \text{d'où } SO^4Cr^{\frac{2}{3}} = 69400.$$

Les écarts considérables présentés par ces nombres tiennent à la faiblesse de l'intensité des courants observés. Il suffit d'une erreur maximum de 0,1 de division dans la valeur de ces intensités pour les expliquer.

Chlorure de chrome vert. — La décomposition du chlorure de chrome sur mercure m'a donné pareillement :

6369
6271

$$Cl\frac{Cr^{\frac{2}{3}}}{Zn} = 6320 \qquad \text{d'où } ClCr^{\frac{2}{3}} = 68600.$$

Le même chlorure a été décomposé sur platine et m'a donné :

— 3433
— 3400

$$Cl\frac{Cr^{\frac{2}{3}}}{Zn} = -3420 \qquad \text{d'où } ClCr^{\frac{2}{3}} = 58860.$$

Les métaux de la seconde section peuvent se partager en deux groupes bien distincts, les métaux à protoxyde et les métaux à sesquioxyde. En laissant de côté l'influence de

l'agrégation pour ne nous occuper que du métal naissant sur mercure, nous aurons donc :

PREMIER GROUPE. — *Métaux à protoxyde.*

	Sulfates.	Chlorures.
Magnésium	84040	80920
Manganèse	75000	72450

DEUXIÈME GROUPE. — *Métaux à sesquioxyde.*

	Sulfates.	Chlorures.
Glycinium	77170	»
Chrome	69400	68500
Aluminium	69450	66080

Le fer servirait de lien entre ces deux groupes. Le rapport entre les quantités de puissance vive rendues disponibles par la combinaison de Fe et de $Fe^{\frac{2}{3}}$ avec SO^4 est de 1,25, comme nous le verrons tout à l'heure ; en admettant que le même rapport soit conservé pour les métaux qui précèdent, nous aurions pour les sulfates hypothétiques de protoxyde

de glycinium	96600 ?
de chrome	86700 ?
d'aluminium	86800 ?

Dans ces conditions, ces protoxydes devraient exister ; il est donc très probable que les premiers nombres représentent réellement l'affinité de ces métaux pour SO^4 ou Cl. Par contre, il faut reconnaître que les sulfates de glycine, de chrome et d'aluminium sont réellement des sels neutres dont la formule chimique est $SO^4M^{\frac{2}{3}}$ ou SO^4M'. S'ils étaient acides pour la pile comme ils le sont pour les papiers réactifs, leur conductibilité électrique en serait accrue, et, comme l'acide serait décomposé en même temps que le sel, et qu'un équivalent d'acide sulfurique ne consomme pour sa décompo-

sition que 45900 calories, cette circonstance affaiblirait la valeur des nombres trouvés pour la réduction des métaux sur mercure, tandis qu'elle serait sans influence sur les nombres provenant de l'attaque directe du métal tout formé par SO^4 ou Cl. Or les premiers nombres l'emportent trop sur les seconds pour qu'une pareille hypothèse soit admissible.

L'identité presque complète des nombres correspondant au chrome et à l'aluminium ne permet guère de séparer ces deux métaux ; je les mets tous les deux dans la deuxième section ; ils pourraient aussi être descendus dans la troisième. Au reste, on comprend qu'il n'y a aucune limite précise, absolue, entre les diverses sections ; on constate seulement des dégradations plus ou moins régulières dans les affinités des métaux pour SO^4 ou Cl.

MÉTAUX DE LA TROISIÈME SECTION.

FER (*ferrosum*).

Sulfate de fer. — Décomposé sur le mercure comme le sulfate de potasse :

$$\begin{array}{r} 7675 \\ 7721 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Fe}{Zn} = 7698 \qquad \text{d'où } SO^4Fe = 72180.$$

Le même sulfate a été décomposé sur fer poli sur lequel il s'agrége, et a donné :

$$\begin{array}{r} -1564 \\ -1491 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Fe}{Zn} = 1528 \qquad \text{d'où } SO^4Fe = 62930.$$

J'ai attaqué diverses espèces de fers du commerce par

l'acide sulfurique, en montant des piles de Smée dans lesquelles le fer était substitué au zinc. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Tôle d'acier trempée douce (ressort de jupons).

8041
8054
8000

$SO^4\frac{Fe}{H} = 8030$ d'où $SO^4Fe = 53940$.

Tôle des Ardennes très douce (au bois).

7623
7603
7621

$SO^4\frac{Fe}{H} = 7612$ d'où $SO^4Fe = 53520$.

Tôle anglaise douce (au coke).

7520
7558

$SO^4\frac{Fe}{H} = 7539$ d'où $SO^4Fe = 53440$.

Dans une expérience citée cinquième mémoire, j'ai évalué la *résistance au passage* que le courant éprouve à traverser une dissolution de protosulfate de fer dans laquelle plongeaient deux aiguilles à tricoter d'acier fondu, poli et trempé ; j'ai trouvé :

8233
8235

Moyenne..... 8234

que j'ai attribuée au passage du métal de l'état d'acier

trempé à l'état de fer déposé sur fer. La différence entre 62934, réduction du fer sur fer, et 53930, dissolution du ressort du jupon, est de :

9004

L'écart entre ces deux nombres peut parfaitement être attribué à une différence de nature des deux aciers.

Nous retrouvons ici, à un plus haut degré même que pour l'aluminium, l'influence exercée par l'état d'agrégation du métal. C'est d'ailleurs un fait trop connu en chimie pour que nous croyions devoir y insister.

Chlorure de fer (décomposé sur fer poli).

$$\begin{array}{r} -3136 \\ -3136 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Zn}{Fe} = 3136 \qquad \text{d'où } ClFe = 59140.$$

Si nous ajoutons à ce nombre la différence 9246 entre les nombres 72180 et 62934, il vient pour le fer naissant sur mercure :

$$ClFe = 68389.$$

J'ai également attaqué par l'acide chlorhydrique étendu les échantillons de tôle soumis à l'action de l'acide sulfurique, ce qui m'a donné :

Tôle d'acier trempée douce.

$$\begin{array}{r} 4350 \\ 4282 \\ 4262 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Fe}{H} = 4300 \qquad \text{d'où } ClFe = 48160.$$

Tôle des Ardennes très douce.

4991
4075

$$Cl\frac{Fe}{H}=4033 \qquad \text{d'où } ClFe=48400.$$

Tôle anglaise douce.

4852
4822

$$Cl\frac{Fe}{H}=4837 \qquad \text{d'où } ClFe=48700.$$

FER (*ferricum* $Fe^{\frac{2}{3}}$).

Sulfate de sesquioxyde de fer. — J'ai fait passer le courant d'une pile dans une dissolution de protosulfate de fer ; le fer a été réduit sur fer ; l'acide SO^4 arrivant sur le platine s'est combiné avec le protosulfate pour former du sesquisulfate, j'ai obtenu les nombres :

34337
34397

$$SO^4Fe - SO^4(SO^4Fe)^2 = 34364$$
$$\text{d'où } SO^4(SO^4Fe)^2 = 28570.$$

Or, en ajoutant ce dernier nombre à $2SO^4Fe = 2 \times 72180$, il vient $172933 = 3SO^4Fe^{\frac{2}{3}}$, d'où

$$SO^4Fe^{\frac{2}{3}} = 57640.$$

Sesquichlorure de fer. — Comme pour le sesquisulfate, j'ai trouvé :

31033
31021
31045

$$ClFe - Cl(ClFe)^2 = 31033$$
$$Cl(ClFe)^2 = 28110 \qquad \text{d'où } ClFe^{\frac{2}{3}} = 55040.$$

Les expériences faites sur le fer me donnent en résumé :

		SO^4M.	ClM.	Différence.
Fer réduit sur mercure.....	Fe	72180	68500	3680
— sur fer.........	*id.*	62720	59140	3680
Tôle d'acier trempé doux....	*id.*	53940	48160	5780
Tôle des Ardennes très douce.	*id.*	53520	48400	5120
Tôle anglaise douce.........	*id.*	53440	48700	4740
Fer réduit sur mercure.....	$Fe^{\frac{2}{3}}$	57640	55040	2600
— sur fer.........	*id.*	51470	48800	2670

Les substances étrangères contenues dans les diverses tôles n'exercent pas la même influence sur l'attaque de ces tôles par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique.

COBALT.

Sulfate de cobalt. — Décomposé sur mercure :

5940
6018

$$SO^4\frac{Co}{Zn} = 5980 \qquad \text{d'où } SO^4Co = 70440.$$

Chlorure de cobalt. — Décomposé sur mercure :

4050
4010
3957

$$Cl\frac{Co}{Zn} = 4010 \qquad \text{d'où } ClCo = 66290.$$

Le même chlorure a été décomposé sur platine et a donné :

$$\begin{array}{r} -\ 7023 \\ -\ 6993 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Co}{Zn} = -\ 7010 \qquad \text{d'où } ClCo = 55270.$$

NICKEL.

Sulfate de nickel. — Comme le sulfate de cobalt :

$$\begin{array}{r} 3705 \\ 3709 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4\frac{Ni}{Zn} = 3707 \qquad \text{d'où } SO^4Ni = 68170.$$

Chlorure de nickel. — Comme le chlorure de cobalt :

$$\begin{array}{r} 3727 \\ 3655 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Ni}{Zn} = 3691 \qquad \text{d'où } ClNi = 65970.$$

Le même chlorure a été décomposé sur métal et m'a donné :

$$\begin{array}{r} 8850 \\ 8910 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Zn}{Ni} = 8880 \qquad \text{d'où } ClNi = 53460.$$

ZINC.

Voyez précédemment.

CADMIUM.

Sulfate de cadmium. — Comme le sulfate de zinc, métal sur mercure :

55696
55736

SO^4Cd = 55716 SO^4Cd = 55720.

Une lame de cadmium amalgamé attaquée par l'acide sulfurique étendu m'a donné :

10623
10569
10613

$SO^4\frac{Cd}{H}$ = 10602 d'où SO^4Cd = 56500.

Différence........................... 780
Le zinc, dans les mêmes conditions, donne....... 234

Le cadmium est en effet plus soluble que le zinc dans le mercure.

Chlorure de cadmium. — Lame de cadmium amalgamé attaquée par l'acide chlorhydrique étendu :

10747
10761

$Cl\frac{Cd}{H}$ = 10754 d'où ClCd = 54610.

Nous avons donc, en résumé, pour les métaux de la quatrième section réduits sur mercure :

	Sulfates.	Chlorures.	Nitrates.
Ferroeum	72180	68390	»
Cobalt...........	70440	66290	»
Nickel...........	68170	65990	»
Zinc	64460	62280	62410
Ferricum	57640	55100	»
Cadmium	56500	54580	»

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION.

ÉTAIN.

Sulfate d'étain. — J'ai monté, avec un amalgame d'étain et l'acide sulfurique une pile de Smée dont le courant trop faible a été renforcé par un élément au mercure ; j'ai obtenu :

5100
5275
5160

$$SO^4 \frac{St}{H} = 5180 \qquad \text{d'où } SO^4St = 51080.$$

Chlorure d'étain. — Comme pour le sulfate d'étain :

5396
5346
5398

$$Cl \frac{St}{H} = 5380 \qquad \text{d'où } ClSt = 49240.$$

Nitrate d'étain. — J'ai dû modifier ici la méthode comme je l'ai déjà indiqué pour l'acide nitrique. De l'acide nitrique a été versé sur l'amalgame d'étain ; mais le tube de verre dans lequel plonge la lame de platine platiné renfermait de l'acide sulfurique étendu, l'acide nitrique ne pouvant supporter le contact de l'hydrogène naissant. J'ai obtenu les nombres :

2005
2007
1975

$$AzO^6 \frac{Sn}{H} = -1998 \qquad \text{d'où } AzO^6Sn = 42840.$$

Généralement les chlorure et nitrate d'un même métal

donnent des nombres presque égaux différant d'environ 2000 du nombre fourni par le sulfate. Ici, au contraire, le nitrate est de 8160 inférieur au sulfate ; c'est qu'aussi l'oxyde d'étain n'a qu'une très faible affinité pour l'acide nitrique. La simple évaporation d'une dissolution de nitrate d'étain en sépare l'acide stannique.

PLOMB.

Nitrate de plomb. — J'ai versé dans ma cloche du nitrate de zinc en dissolution sur un amalgame de zinc ; dans le tube de verre j'ai placé une dissolution de nitrate de plomb et le godet à mercure. L'espèce de pile de Daniell, ainsi formée, m'a donné :

12467
12452

$$AzO^6 \frac{Zn}{Pb} = 12452 \qquad \text{d'où } AzO^6Pb = 49820.$$

Chlorure de plomb. — Le sulfate de plomb ne donne que des courants trop variables, à cause de son insolubilité et de son défaut de conductibilité, pour que l'on puisse espérer quelque précision par la méthode employée. Le chlorure de plomb présente les mêmes inconvénients, mais à un degré beaucoup moindre. Une pile de Smée, montée amalgame de plomb, acide chlorhydrique, m'a donné :

4914
4796

$$Cl \frac{Pb}{H} = 4855 \qquad \text{d'où } ClPb = 48710.$$

Ce sont les deux seuls métaux sur lesquels j'ai pu opérer :

	Sulfates.	Chlorures.	Nitrates.
Étain	51000	49240	42840
Plomb	»	48530	49820

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION.

BISMUTH.

Sulfate de bismuth. — Comme le sulfate d'étain :

$$\begin{array}{r} 6965 \\ 6955 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Bi^{\frac{2}{3}}}{H} = -6960 \qquad \text{d'où } SO^4Bi^{\frac{2}{3}} = 38950.$$

Nitrate de bismuth. — J'ai formé une espèce de pile de Daniell, montée amalgame de bismuth, nitrate de plomb et mercure. Le courant, forcé par un élément mercuriel, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 11365 \\ 11399 \\ 11358 \\ \hline \end{array}$$

$$AzO^6 \frac{Bi^{\frac{2}{3}}}{Pb} = -11374 \qquad \text{d'où } AzO^6Bi^{\frac{2}{3}} = 38450.$$

Chlorure de bismuth. — Comme le chlorure d'étain :

$$\begin{array}{r} 4067 \\ 4091 \\ \hline \end{array}$$

$$Cl \frac{Bi^{\frac{2}{3}}}{H} = -4079 \qquad \text{d'où } ClBi^{\frac{2}{3}} = 30750.$$

Nous retrouvons, comme pour l'étain, une infériorité marquée des sulfate et nitrate par rapport au chlorure ; elle sera plus grande encore pour l'antimoine.

ANTIMOINE.

Sulfate d'antimoine. — Comme le sulfate d'étain :

47039
47001

$$SO^4\frac{Sb^{\frac{2}{3}}}{H} = -\ 47020 \qquad \text{d'où}\ SO^4Sb^{\frac{2}{3}} = 28880.$$

Protochlorure d'antimoine. — Comme le chlorure d'étain.

Métal en poudre sur le mercure.

8175
8163
8172

$$Cl\frac{Sb^{\frac{2}{3}}}{H} = -\ 8170 \qquad \text{d'où}\ ClSb^{\frac{2}{3}} = 35690.$$

Amalgame blanc d'antimoine.

7772
7808

$$Cl\frac{Sb^{\frac{2}{3}}}{H} = -\ 7790 \qquad \text{d'où}\ ClSb^{\frac{2}{3}} = 36070.$$

CUIVRE.

Sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre a été décomposé par 2 éléments Bunsen avec dégagement d'oxygène, et réception du cuivre sur le mercure comme pour le sulfate de zinc :

35660
35685
35665

$$SO^4Cu = 35670 \qquad SO^4Cu = 35670.$$

D'après ce nombre, une pile Daniell ordinaire, dans laquelle le cuivre se déposerait dans du mercure, aurait pour force électromotrice :

$$SO^4 \frac{Zn}{Cu} = 64460 - 35670 = 28790.$$

Pile de Daniell.

Une pile Daniell ordinaire, avec amalgame de zinc et réception du cuivre sur cuivre, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 28710 \\ 28712 \\ \hline \end{array}$$

$$SO^4 \frac{Zn}{Cu} = 28710.$$

D'un autre côté, dans mon mémoire sur les résistances au passage, j'ai trouvé que l'amalgamation du cuivre, réduit par la pile, dégage 100 calories. Le nombre précédent devient donc 28810, qui ne diffère de 28790 que de 20 calories, quantité négligeable.

Nitrate de cuivre. — J'ai monté une pile de Daniell, amalgame de zinc, nitrate de zinc, nitrate de cuivre, cuivre ; j'ai obtenu :

$$\begin{array}{r} 26661 \\ 26629 \\ \hline \end{array}$$

$$AzO^6 \frac{Zn}{Cu} = 26645 \qquad \text{d'où } AzO^6Cu = 35770.$$

A ce nombre il faudrait ajouter 100 pour l'amalgamation du cuivre ; mais ce nombre 35770 me paraîtrait plutôt un peu trop fort que trop faible. La dissolution du nitrate de cuivre dans l'eau distillée donnait un léger dépôt blanc que je crois être du nitrate de sous oxyde AzO^6Cu^2. La même chose, du

reste, aurait lieu, quoique à un degré moindre, avec le sulfate de cuivre, et c'est probablement à cette cause qu'il faut rattacher ce fait signalé dans mon premier mémoire, premier fascicule, que l'équivalent du cuivre déterminé par la pile est un peu supérieur à celui que donne l'analyse chimique.

Protochlorure de cuivre. — Le bichlorure de cuivre, en contact avec le mercure ou le cuivre, se transforme rapidement en protochlorure. Je n'ai donc pu opérer avec ce sel. Une pile de Smée, montée cuivre écroui décapé au papier de verre, acide chlorhydrique au dixième et platine platiné, m'a donné :

$$\begin{array}{l} 4778 \\ 4762 \text{ cuivre décapé} \\ \hline \end{array}$$

$$Cl\frac{Cu^2}{H} = -4770 \qquad ClCu^2 = 39090.$$

Or, la dissolution dans le mercure du cuivre écroui décapé m'a donné (mémoire sur les résistances au passage) 450 calories. Nous avons donc, pour le cuivre amalgamé :

$$ClCu^2 = 39540.$$

Ce nombre n'est pas comparable aux précédents, où entre seulement Cu au lieu de Cu^2.

Nous avons donc, en résumé, pour les métaux de la cinquième section :

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION.

		SO^4M.	AzO^6M.	ClM.
Bismuth		38950	38450	39750
Antimoine		28880	»	36070
Cuivre	Cu	35670	35770	»
	Cu^2	»	»	39540

MÉTAUX DE LA SIXIÈME SECTION.

Les métaux de cette dernière section sont nombreux, mais la plupart sont encore trop rares pour que j'aie pu me les procurer. Tous ces métaux, à l'exception du mercure, sont réduits par ce dernier métal ; je n'ai donc pu les examiner que réduits sur platine, ce qui altère un peu les résultats obtenus. Les métaux dont j'ai fait l'étude sont : le mercure, l'argent, le palladium, le platine et l'or.

MERCURE.

Sulfate de bioxyde de mercure. — Du mercure pur a été placé dans le petit godet suspendu au milieu du tube à baudruche plein d'une dissolution d'acide sulfurique au dixième ; en dehors de ce tube a été placé le platine platiné. Le passage du courant agitait fortement la liqueur acide à la surface du mercure. Cette pile, ainsi montée, est bien constante ; elle m'a donné :

$$
\begin{array}{r}
29154 \\
29186 \\
\hline
\end{array}
$$

$$SO^4 \frac{Hg}{H} = -29170 \qquad SO^4Hg = 10730.$$

Sulfate de protoxyde de mercure. — Dans une seconde pile, le mercure pur a été placé au fond de la cloche, le platine platiné dans le tube à baudruche, au-dessus du mercure. Dans ce cas, le mercure se recouvre presque immédiatement d'un voile blanc qui se déchire, puis se reforme, et la pile est d'une irrégularité telle que toute observation devient impossible. Les nombres obtenus paraissent cependant approcher de

$$SO^4Hg^2 = 29800,$$

nombre que l'on ne peut considérer que comme un à peu près, et que je crois au-dessus de la vérité.

Le nombre 16730 donnerait pour la pile au bisulfate de mercure, si ce dernier sel pouvait être employé pur :

$$SO^4 \frac{Zn}{Hg} = 64460 - 16730 = 47730,$$

tandis que cette pile atteint au maximum 40000. C'est que le sulfate neutre de bioxyde de mercure ne se dissout qu'en présence d'un excès d'acide, et que cet acide est décomposé par le courant en même temps que le sel de mercure. La pile au mercure est donc un mélange de pile de Smée et de pile au mercure. L'hydrogène ne s'en dégage pas, il est vrai, parce qu'il réduit du mercure, mais cette réduction secondaire donne lieu à un courant local qui ne profite pas au courant général.

Chlorure de mercure. — La pile précédente, montée avec de l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique, ne donne qu'un courant presque nul, tant la résistance intérieure est grande.

Nitrate de mercure. — Avec l'acide nitrique, au contraire, le passage du courant est assez facile, et la pile bien constante. Dans cette pile, comme dans toutes les piles de Smée, montées avec l'acide nitrique, le platine plonge dans de l'acide sulfurique placé dans le tube de verre à baudruche. J'ai tiré de cette pile, dans laquelle le courant est forcé par un élément mercuriel :

$$\begin{array}{r} 19610 \\ 19570 \\ \hline \end{array}$$

$$AzO^6 \frac{Hg^2}{H} = -19590 \qquad AzO^6Hg^2 = 25250.$$

ARGENT.

Sulfate d'argent. — Une lame d'argent fin a été recouverte par la pile d'une couche uniforme d'argent pur. Cette lame a été substituée au zinc d'une pile de Smée montée avec l'acide sulfurique au dixième. Le courant a été forcé par un élément mercuriel :

18304
18316

$$SO^4 \frac{Ag}{H} = -18310 \qquad SO^4Ag = 27590.$$

Nitrate d'argent. — J'ai monté une pile Daniell, amalgame de zinc, nitrate de zinc, nitrate d'argent, argent ; j'en ai obtenu :

36707
36757

$$AzO^6 \frac{Zn}{Ag} = 36732 \qquad AzO^6Ag = 25680.$$

PALLADIUM.

Chlorure de palladium. — Pile de Daniell, amalgame de zinc, chlorure de zinc, chlorure de palladium, platine blanc :

38592
38406
38484

$$Cl \frac{Zn}{Pd} = 38494 \qquad ClPd = 23790.$$

PLATINE.

Chlorure de platine. — Comme le chlorure de palladium.
1° Platine reçu sur le palladium déposé précédemment :

$$Cl \frac{Zn}{Pt^{\frac{1}{2}}} = 33618 \qquad ClPt^{\frac{1}{2}} = 28660.$$

2° Platine déposé sur platine blanc décapé :

$$Cl\frac{Zn}{Pt^{\frac{1}{2}}} = 34186 \qquad ClPt^{\frac{1}{2}} = 28090.$$

3° Platine déposé sur platine noir :

$$Cl\frac{Zn}{Pt^{\frac{1}{2}}} = 34386 \qquad ClPt^{\frac{1}{2}} = 27800.$$

OR.

Chlorure d'or. — Comme le chlorure de palladium.

Dépôt d'or sur platine blanc.

43309
43357

$$Cl\frac{Zn}{Au^{\frac{2}{3}}} = 43258 \qquad ClAu^{\frac{2}{3}} = 19020.$$

Nous avons donc, en résumé :

MÉTAUX DE LA SIXIÈME SECTION.

		SO^4M.	AzO^6M.	ClM.
Mercure........	Hg	16730		
	Hg^2	29810 ?	25250	
Argent		27500	25680	
Platine		»	»	27890
Palladium.......		»	»	23790
Or		»	»	19020

J'ai résumé, dans le tableau suivant, les résultats numériques obtenus pour les divers métaux dans les conditions les plus semblables qu'il m'a été possible de réaliser.

Tableau des quantités spécifiques de chaleur, de combinaison des principaux métaux.

		SO^4M.	AzO^6M.	ClM.
	Hydrogène	45910	44840	43860
	PREMIÈRE SECTION.			
M	Potassium...........	90540	»	88150
»	Sodium.............	89760	»	87320
»	Lithium.............	88450	»	86080
»	Calcium	»	»	89360
»	Strontium...........	»	»	86090
»	Baryum	»	»	84040
»	Ammonium...........	85040	»	82770
	DEUXIÈME SECTION.			
M	Magnésium	84010	»	80920
»	Manganèse..........	74900	»	72450
$M^{\frac{2}{3}}$	Glycinium...........	77470	»	»
»	Chrome.............	69400	»	68600
»	Aluminium..........	69450	»	65850
	TROISIÈME SECTION.			
M	Fer................	72180	»	68500
»	Cobalt.............	70440	»	66200
»	Nickel.............	68170	»	65870
»	Zinc	64460	62440	62280
$M^{\frac{2}{3}}$	Fer................	57640	»	55040
M	Cadmium............	55720	»	54610
	QUATRIÈME SECTION.			
M	Étain...............	51080	48840	49240
»	Plomb..............	»	48740	49880

CINQUIÈME SECTION.

$M^{\frac{2}{3}}$	Bismuth	38950	38450	39750
»	Antimoine...........	28880	»	36070
M	Cuivre..............	35670	35770	»
M^2	»	»	»	39090

SIXIÈME SECTION.

M	Mercure	46730	»	»
M^2	—	29810 ?	25250	»
M	Argent	27590	25680	»
»	Platine	»	»	28090
»	Palladium...........	»	»	23790
»	Or.................	»	»	49020

Il manque à ce tableau plusieurs métaux dont je n'ai pu avoir les sels à ma disposition ; d'un autre côté, les métaux des premières sections forment, avec leurs nitrates, des nitrites qui faussent les résultats, ce qui m'a forcé d'abandonner cette classe de sels ; d'autres sels sont insolubles et mauvais conducteurs, d'autres enfin sont trop instables pour donner des résultats comparables. Je n'ai donc pu réunir, pour le moment, que 56 déterminations dont chacune est la moyenne d'au moins deux nombres, chacun de ces nombres étant lui-même une moyenne de deux observations au moins.

L'ordre dans lequel les métaux étudiés sont classés d'après les nombres qui précèdent, présente, avec la classification résultant des affinités de ces métaux pour l'oxygène, une concordance qu'on ne pourrait guère désirer plus parfaite. Il me paraît donc difficile de se refuser à admettre que l'affinité de deux corps est bien réellement mesurée par la quantité de chaleur ou de puissance vive qui est rendue disponible pendant la combinaison par équivalent de ces deux corps. Cela n'empêchera pas que, dans beaucoup de cas, il pourra

s'effectuer, sous l'influence de la chaleur par exemple, des réactions chimiques à travail négatif. C'est un phénomène du même genre qui se produit dans la fusion de la glace ou l'évaporation de l'eau. En réalité, la chaleur dégagée n'est pas la cause, mais bien l'effet de l'action chimique. C'est dans la constitution moléculaire des corps, dans le mode de distribution des atmosphères éthérées autour de chaque particule, et surtout dans l'installation du mouvement vibratoire calorifique dans ce système complexe, qu'il faut chercher les causes et les lois des réactions chimiques. Quelles qu'elles soient, leur intensité se mesure par l'effet produit, qui est une certaine quantité de puissance vive non créée, mais rendue disponible, c'est-à-dire ayant passé de l'état latent à l'état libre.

La méthode que j'ai suivie dans ce mémoire peut recevoir un grand nombre d'applications variées. L'eau ne conduit pas par elle-même. Dans les dissolutions des sels dans l'eau, ce sont les sels qui conduisent, et ce sont eux qui sont décomposés directement. Pareille chose a lieu avec l'alcool, l'éther et probablement tous les hydrogènes carbonés. Il est donc possible d'obtenir, avec un dissolvant convenable, des métaux qui ne supportent pas le contact de l'eau, tels que le calcium, le baryum, le magnésium, le manganèse, etc. D'un autre côté, en décomposant par la pile un chlorure, par exemple, on peut agir chimiquement sur le dissolvant, soit par le chlore, soit par le métal naissant, faire naître des réactions nouvelles ou mesurer numériquement des affinités complexes. Un tel travail exigerait l'intervention d'un chimiste ; la méthode, du reste, est arrivée à un assez grand degré de simplicité et de précision pour que tout chimiste puisse la manier aisément.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIER FASCICULE.

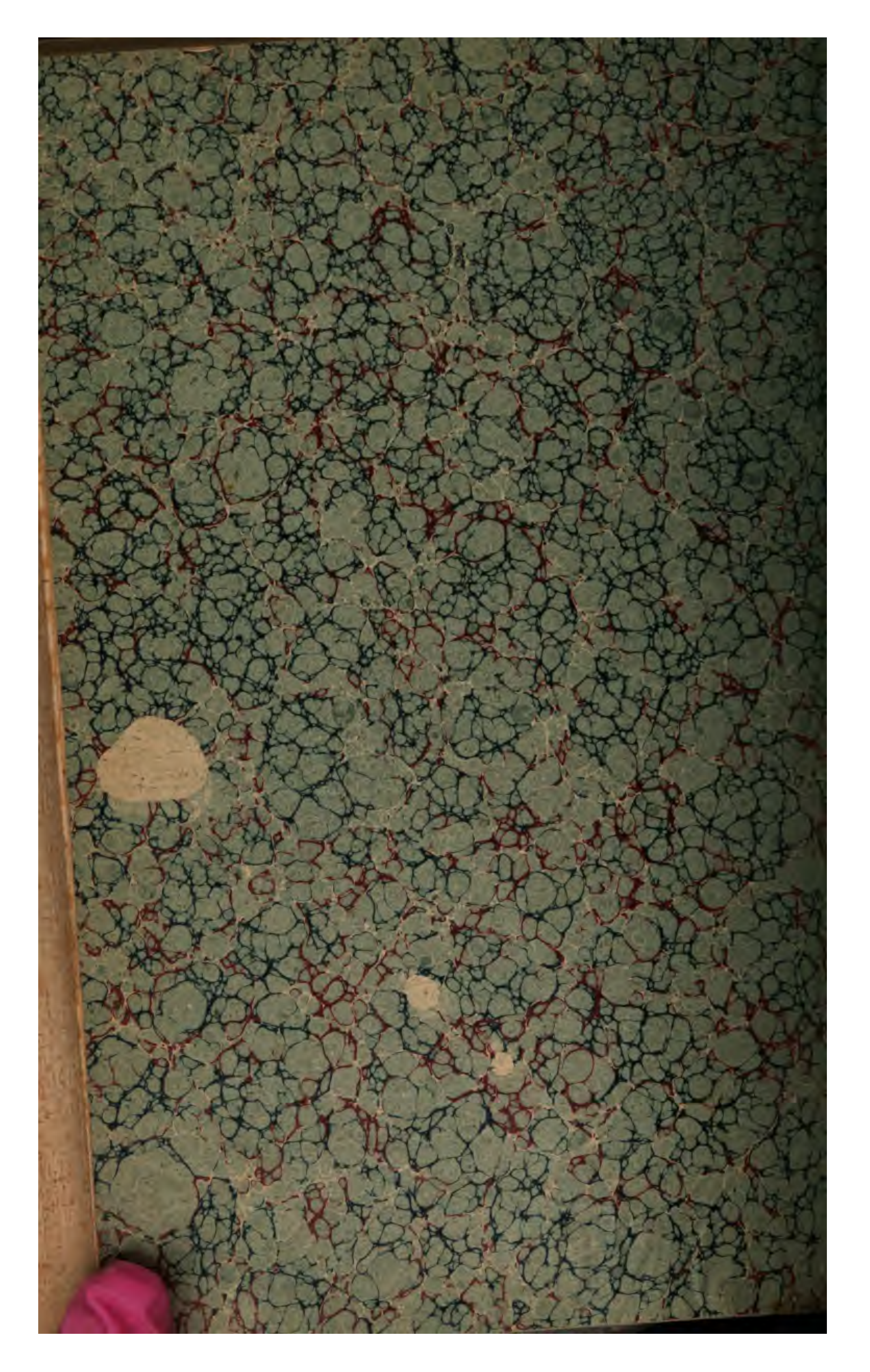
DEUXIÈME FASCICULE.

Pour paraître prochainement.

TROISIÈME FASCICULE.

HUITIÈME MÉMOIRE. — De la puissance électromotrice des piles thermo-électriques.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.




3 2044 019 982 578

